

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Л.А. ОНУЧАК, Ю.Г. КУРАЕВА, Е.А. КОЛОСОВА

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ. ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА

Издательство Самарского университета

2023

УДК 544.3(075)

ББК Г53я7

О-596

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. С. В. Курбатова,

д-р хим. наук, проф. И. К. Гаркушин

Онучак, Людмила Артемовна

О-596 **Основы химической термодинамики. Термодинамика растворов.**

Теория и задачи : практикум / Л.А. Онучак, Ю.Г. Кураева, Е.А. Колосова. – Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – 108 с.

ISBN 978-5-7883-1894-3

Изложен теоретический материал и содержатся задачи по таким разделам физической химии, как основы химической термодинамики и термодинамика растворов. Каждый раздел начинается с подробного теоретического введения, за которым следуют примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения.

Предназначен для обучающихся по направлению 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Подготовлено на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 544.3(075)

ББК Г53я7

ISBN 978-5-7883-1894-3

© Самарский университет, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Законы термодинамики.....	5
1.1. Основные термодинамические понятия	5
1.2. Идеальные и реальные газы.....	8
1.2.1. Примеры решения задач	14
1.2.2. Задачи для самостоятельного решения.....	16
1.3. Первый закон термодинамики. Термохимия	21
1.3.1. Примеры решения задач	30
1.3.2. Задачи для самостоятельного решения.....	34
1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия	42
1.4.1. Примеры решения задач	51
1.4.2. Задачи для самостоятельного решения.....	53
1.5. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца	56
1.5.1. Примеры решения задач	61
1.5.2. Задачи для самостоятельного решения.....	61
Глава 2. Термодинамика растворов.....	67
2.1. Общая характеристика растворов. Коллигативные свойства растворов.....	67
2.1.1. Примеры решения задач	72
2.1.2. Задачи для самостоятельного решения.....	75
2.2. Термодинамические свойства растворов. Химический потенциал. Парциальные мольные величины	80
2.2.1. Примеры решения задач	82
2.2.2. Задачи для самостоятельного решения.....	84
2.3. Растворы двух летучих жидких веществ. Идеальные и реальные растворы. Законы Коновалова.....	87
2.3.1. Примеры решения задач	96
2.3.2. Задачи для самостоятельного решения.....	98
Список используемой литературы	105

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия является теоретической основой научной и практической деятельности современного химика. Навыки решения химиком конкретных задач требуют знания не только теории, но и определенного математического аппарата для проведения расчетов. Предлагаемый практикум предназначен для самостоятельной работы студентов по усвоению материала и навыков физико-химических расчетов по таким разделам физической химии, как основы химической термодинамики и термодинамика растворов.

Отбор теоретического материала, характер его изложения, а также представленные примеры типовых задач отражают многолетний опыт преподавания физической химии студентам химического факультета Самарского университета. Рассматриваются законы термодинамики, уравнения состояния газов, применение законов термодинамики для вычисления тепловых эффектов и работы различных процессов, определения условий равновесия и самопроизвольного протекания процессов, термодинамика растворов, свойства идеальных и реальных жидких растворов, фазовое равновесие жидкость – пар в растворах двух летучих жидкостей. В каждом разделе представлен теоретический материал, необходимый для решения задач и приводятся примеры их решения.

ГЛАВА 1. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные термодинамические понятия

Термодинамика – это наука, описывающая явления, сопровождающиеся взаимным переходом теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для теоретического описания химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов, процессов в растворах и газах и др.

В основе термодинамики как науки лежат три фундаментальных закона, обобщающих опыт человечества в соответствующей области явлений.

Первый закон термодинамики – это частный случай закона сохранения энергии и ее эквивалентного превращения в процессах, сопровождающихся выделением/поглощением теплоты и совершением работы. Представляет собой закон эквивалентного превращения энергии. На основе этого закона с помощью двух функций состояния взаимодействующих тел – внутренней энергии U и энтальпии H – можно составить баланс энергии процесса в макроскопической системе.

Второй закон термодинамики устанавливает условия равновесия, а также возможность или невозможность протекания процесса в заданном направлении. Направление процесса и условия равновесия определяют с помощью нескольких функций состояния – энтропии и термодинамических потенциалов.

Третий закон термодинамики – это закон об абсолютном значении энтропии. Область применения этого закона ограничена, и он применяется в основном для расчетов химических равновесий.

Поскольку все три закона термодинамики остаются до сих пор непровергнутыми, все выводы и формулы, полученные на осно-

вании этих законов, могут считаться достоверными. Однако точность расчетов, производимых по этим формулам, в большей степени зависит от точности подставляемых в эти формулы экспериментальных величин, характеризующих компоненты системы. Ни один из законов термодинамики не говорит о скорости тех или иных процессов; скорость химической реакции можно установить только на основании молекулярно-кинетической теории и учения о кинетике химических реакций.

Законы термодинамики применимы только к макроскопическим системам. *Макроскопическая система* – это система, состоящая из группы такого количества частиц (молекул, ионов, атомов), которое позволяет описывать поведение последних при помощи законов статистики и теории вероятности. Это условие определяет нижнюю границу размера систем, к которым применима термодинамическая теория. Имеется и верхняя граница размеров систем: законы термодинамики неприменимы к системам бесконечным (Вселенная).

Всякий объект термодинамического изучения называется системой. *Термодинамической системой* является тело или группа тел, выделяемых из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способных обмениваться с другими телами энергией и (или) веществом.

Система является гомогенной, если все ее параметры во всех частях системы имеют одно и то же значение. Система является гетерогенной, если она состоит из нескольких частей, отделённых друг от друга видимыми поверхностями раздела. Гомогенная часть гетерогенной системы называется фазой. Фаза – это часть системы с присущим химическим составом и макроскопическими свойствами. Вещества, входящие в состав системы, называются компонентами.

Система может по-разному взаимодействовать с внешней средой. *Закрытая* система не обменивается с внешней средой веще-

ством, хотя обмен энергией в форме теплоты, работы или излучения возможен ($m=const$). Если система обменивается и энергией, и массой, то она называется *открытой*. *Изолированной* называется система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Изолированная система отличается от закрытой или открытой постоянством внутренней энергии и объема ($U=const, V=const$).

Термодинамическое состояние системы полностью характеризуется термодинамическими параметрами системы (P, T, V, U, H и др.). Если термодинамические параметры системы во времени не изменяются, а энергия системы минимальна, то состояние системы называется равновесным. Состояния, при которых наблюдаются неравномерные и изменяющиеся во времени распределение температуры, давления и состава внутри фаз, являются неравновесными. Они рассматриваются термодинамикой неравновесных (необратимых) процессов.

Изменение хотя бы одного из параметров системы изменяет равновесное состояние системы, возникает термодинамический процесс. Процесс называется круговым (или циклом), если система в результате нескольких процессов возвращается в исходное состояние.

В термодинамике большое значение имеют понятия равновесного и неравновесного процессов. Равновесным называется процесс, в котором система под влиянием бесконечно малых воздействий очень медленно проходит непрерывный ряд состояний, бесконечно близких к равновесию. Равновесные процессы протекают в прямом и обратном направлении через одни и те же состояния, близкие к состоянию равновесия. В этих случаях силы, действующие на систему, почти полностью уравниваются силами со стороны системы, поэтому здесь отсутствуют потери энергии на

преодоление трения. Следовательно, работа равновесного процесса имеет максимальную величину по сравнению с неравновесными процессами.

Равновесный процесс является абстракцией, реальные процессы всегда неравновесны, так как протекают с определенной скоростью.

Если равновесный процесс протекает в прямом, а затем в обратном направлении так, что и сама система, и окружающая ее среда возвращаются в исходное состояние, и в результате процесса не остается никаких изменений во всех участвующих в процессе телах, то такой процесс называется обратимым.

1.2. Идеальные и реальные газы

Идеальный газ – это предельное (при $P \rightarrow 0$) состояние газов при бесконечно малом давлении. В идеальном газе масса каждой молекулы считается сосредоточенной в бесконечно малой точке (т.е. собственный объем молекулы равен нулю), а между молекулами отсутствует взаимодействие.

Математические выражения, связывающие между собой основные термодинамические параметры системы, называются уравнениями состояния системы. Важнейшим среди них является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клайперона):

$$PV = RT \quad (\text{для } 1 \text{ моль газа}) \quad (1.1)$$

$$\text{или } PV = nRT \quad (\text{для } n \text{ моль газа}) \quad (1.2)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Реальные газы лишь приближённо описываются уравнением состояния идеального газа. При высоких давлениях и низких температурах (особенно когда газ близок к конденсации) отклонения от идеального поведения становятся значительными.

Для описания реальных газов используют более сложные уравнения состояния, в которых межмолекулярные взаимодействия учитывают с помощью эмпирических параметров, индивидуальных для каждого газа. Наиболее известным уравнением состояния реального газа является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (\text{для 1 моль газа}) \quad (1.3)$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (\text{для } n \text{ моль газа}) \quad (1.4)$$

Параметр a учитывает межмолекулярные взаимодействия (притяжение) между молекулами реального газа, а параметр b – собственный объем молекулы газа. Данные параметры можно рассчитать из критических параметров газа:

$$a = \frac{27R^2T_{\text{кр}}^2}{64P_{\text{кр}}}, \quad b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8P_{\text{кр}}} \quad (1.5)$$

Для проведения расчетов с реальными газами введен эмпирический фактор сжимаемости Z , показывающий степень отклонения от уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (1.6)$$

Для идеального газа $Z=1$ при любых условиях. На рис. 1.1 представлены факторы сжимаемости некоторых реальных газов как функции давления при 298 К (пунктир соответствует идеальному газу). Из рисунка видно, что при высоких давлениях для всех газов $Z > 1$, т.е. их труднее сжать, чем идеальный газ, поскольку в этой области между частицами преобладают силы отталкивания. При низких давлениях для некоторых газов $Z < 1$, что объясняется преобладанием межмолекулярного притяжения. При $p \rightarrow 0$ эффект межмолекулярного взаимодействия исчезает, потому что длина свободного пробега молекул становится много больше расстояния между частицами, и для всех газов $Z \rightarrow 1$, т.е. в этих условиях все газы ведут себя почти идеально.

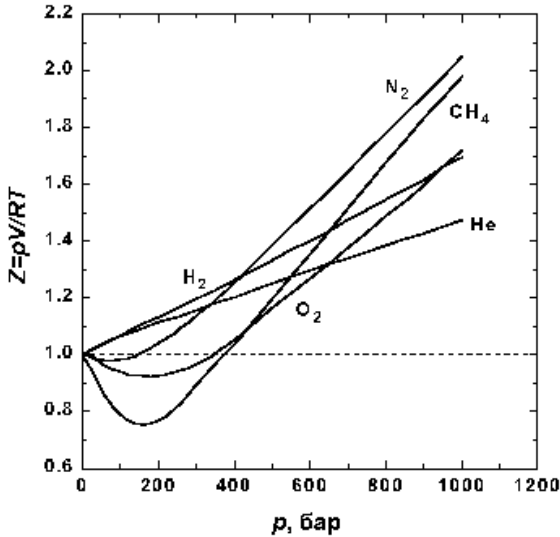


Рисунок 1.1 – Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 298 К

Фактор сжимаемости зависит от величин приведенных параметров $Z = f(\pi, \tau)$. Фактор сжимаемости зависит от природы вещества, температуры, давления и может быть найден экспериментально или при помощи графиков. Зная приведенные значения давления ($\pi = \frac{P}{P_{кр}}$) и температуры ($\tau = \frac{T}{T_{кр}}$), можно найти Z по графику (рис. 1.2).

С высокой точностью поведение любого реального газа можно описать с помощью вириального уравнения состояния – бесконечного ряда по степеням обратного объема:

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right) \quad (1.7)$$

или давления:

$$P = \frac{RT}{V_m} (1 + B'_2 P + B'_3 P + \dots) \quad (1.8)$$

где B_i, B'_i - i -е вириальные коэффициенты, которые зависят от природы газа и температуры. Первый вириальный коэффициент равен 1.

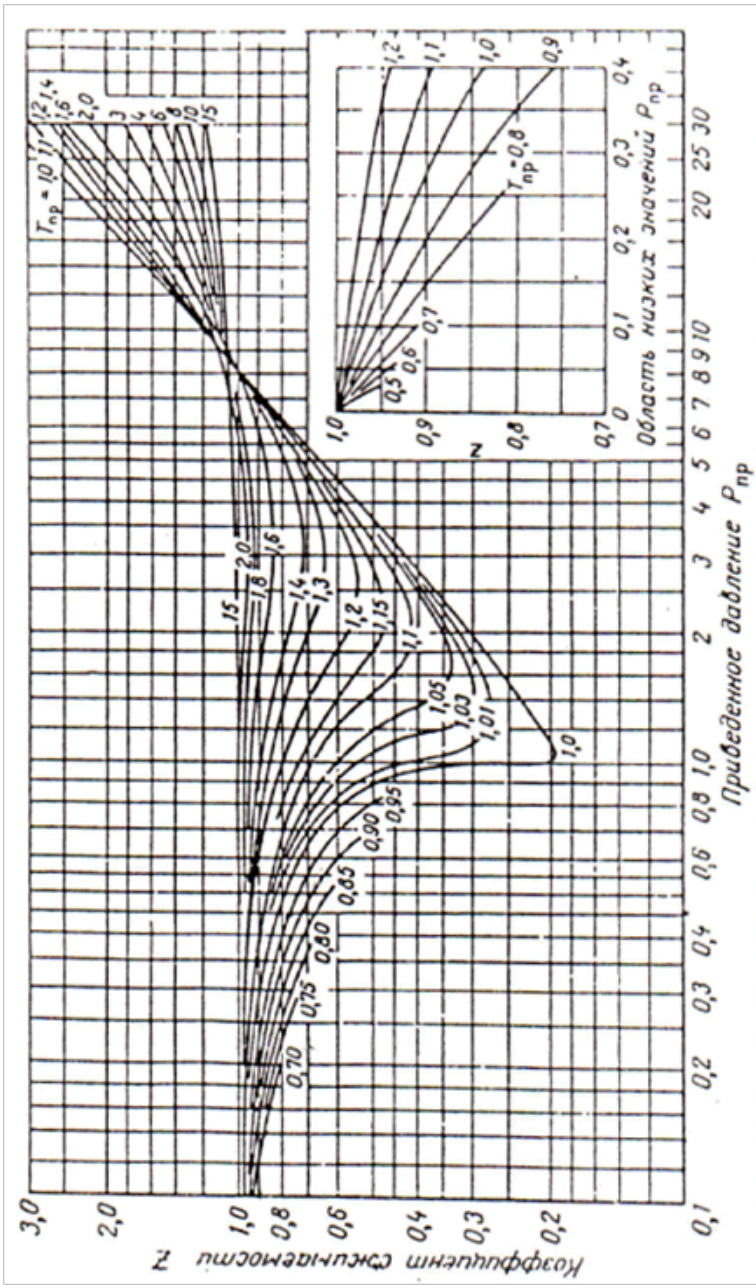


Рисунок 1.2 – График для определения коэффициента сжимаемости Z

Чтобы сохранить простоту уравнений термодинамики идеальных газов и в то же время сделать эти уравнения пригодными для реальных газов, Дж. Льюис (1901 г) предложил заменить давление P на величину f , называемую термодинамической летучестью (фугитивностью).

Летучесть определяется как некоторая функция давления и температуры, а для компонентов смеси газов – также от состава смеси. Она выражается в единицах давления. Формально летучесть представляет собой давление, исправленное так, что при данной температуре и в данном объеме реальный газ приобретает свойства идеального газа.

При каждой температуре летучесть газа должна иметь определенное абсолютное значение, пропорциональное фактическому давлению: т.е. $f = \gamma \cdot P$.

Коэффициент пропорциональности γ называется коэффициентом летучести или коэффициентом активности. По мере уменьшения давления и повышения температуры величины P и γ сближаются, т.е. $\lim_{P \rightarrow 0} (f/P) = 1$ и, следовательно, $\gamma = 1$ при $P \rightarrow 0$.

Коэффициент летучести является функцией приведенных параметров $\gamma = f(\pi, \tau)$ и его можно найти по графику (рис. 1.3).

Для решения многих технических задач используется приближенное состояние для чистого газа

$$f = \frac{P^2}{P_{ид}} \quad (1.9)$$

где $P_{ид} = \frac{RT}{V}$.

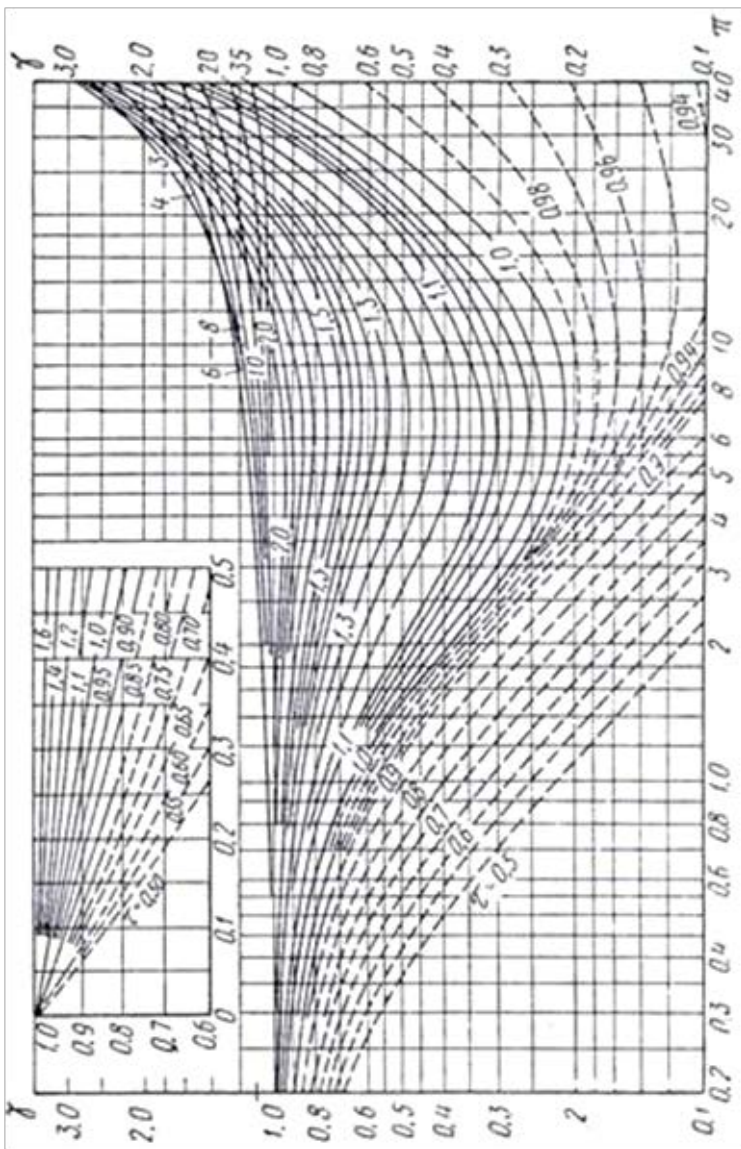


Рисунок 1.3 – Зависимость коэффициента светлости γ от приведенного давления π и приведенной температуры τ

1.2.1. Примеры решения задач

Пример 1.1. 0,111 г некоторого газа заняли объем $26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ при температуре 290 К и давлении $1,04 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислить молярную массу газа.

Решение.

Воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$PV = nRT, \text{ т.к. } n = \frac{m}{M}, \text{ то } PV = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,111 \text{ г} \cdot \frac{8,31 \text{ Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 290}{1,04 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2} = 99 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Ответ: $M = 99 \text{ г/моль}$.

Пример 1.2. В одном из двух одинаковых закрытых баллонов находится кислород, в другом - азот. Массы обоих газов одинаковы. Температура обоих газов 27°C . В каком баллоне давление больше и во сколько раз? До какой температуры следует нагреть содержимое одного баллона, чтобы давление внутри него достигло давления в другом баллоне? (Считать, что газы находятся в идеальном состоянии.)

Решение.

1. С учетом уравнения Менделеева-Клапейрона

$$PV = \frac{m}{M} RT, \text{ откуда } P = \frac{mRT}{MV}, \text{ т.к. } m_{O_2} = m_{N_2} \text{ и } V_{O_2} = V_{N_2}.$$

Получаем

$$\frac{P_{N_2}}{P_{O_2}} = \frac{m_{N_2}RT}{M_{N_2}V} : \frac{m_{O_2}RT}{M_{O_2}V}, \quad \frac{P_{N_2}}{P_{O_2}} = \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} = \frac{32}{28} = 1,14.$$

В баллоне с азотом давление больше в 1,14 раза.

$$2) P_{O_2} = P_{N_2}; \quad \frac{m_{O_2}RT_{O_2}}{M_{O_2}V} = \frac{m_{N_2}RT_{N_2}}{M_{N_2}V},$$

$$\frac{T_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{T_{N_2}}{M_{N_2}} \Rightarrow T_{O_2} = \frac{T_{N_2} \cdot M_{O_2}}{M_{N_2}} = \frac{300 \cdot 32}{28} \approx 343 \text{ К}.$$

Ответ: 1) в баллоне с азотом давление больше в 1,14 раза;
2) $T = 343 \text{ К}$.

Пример 1.3. До какой температуры можно нагреть стальной сосуд емкостью $0,01 \text{ м}^3$, содержащий 3 кг пропана, если предельно допустимое давление $1,55 \cdot 10^7 \text{ Па}$. Расчет выполнить с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса без учета расширения сосуда.

Решение.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$T = \frac{\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb)}{nR},$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3000}{44} = 68,2 \text{ моль},$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_{\text{кр}}^2}{P_{\text{кр}}}; \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}}.$$

Из справочника $T_{\text{кр}}(\text{C}_3\text{H}_8) = 370 \text{ К}$; $P_{\text{кр}}(\text{C}_3\text{H}_8) = 42,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{8,31^2 \cdot 370^2}{46,2 \cdot 10^5} = 0,936; \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{8,31 \cdot 370}{46,2 \cdot 10^5} = 9,02 \cdot 10^{-5}$$

$$T = \frac{\left(1,55 \cdot 10^7 + \frac{68,2^2 \cdot 0,936}{0,01^2}\right) \cdot (0,01 - 68,2 \cdot 9,02 \cdot 10^{-5})}{68,2 \cdot 8,31} = 400,8 \text{ К}.$$

Ответ: $T = 400,8 \text{ К}$.

Пример 1.4. Вычислить объем 3 кмоль CH_4 при температуре 423 К и давлении $9,09 \cdot 10^7 \text{ Па}$ с учетом коэффициента сжимаемости газа. Критические параметры метана найти по справочнику.

Решение.

Уравнение с учетом коэффициента сжимаемости (Z):

$$PV = ZnRT \Rightarrow V = \frac{ZnRT}{p}$$

Z является функцией приведенной температуры (τ) и приведенного давления (π). Эта зависимость выражается графически. π и τ связаны с критическими параметрами газа. Из справочника $T_{\text{кр}}(\text{CH}_4) = 191 \text{ К}$, $P_{\text{кр}}(\text{CH}_4) = 46,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}} = \frac{423 \text{ К}}{191 \text{ К}} = 2,215; \quad \pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}} = \frac{9,09 \cdot 10^7 \text{ Па}}{46,6 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 19,5.$$

С учетом $\tau = 1,13$ и $\pi = 26,2$ по графику определяем $Z = 1,5$.

$$V = \frac{1,5 \cdot 3 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 423}{9,09 \cdot 10^7} = 0,174 \text{ м}^3.$$

Ответ: $V = 0,174 \text{ м}^3$.

1.2.2. Задачи для самостоятельного решения

1.1. Привести к нормальным условиям газ, занимающий объем $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ при 373 К и $P = 13,33 \cdot 10^2 \text{ Па}$.

1.2. Определить молярную массу вещества, если плотность его пара при 373 К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна 2,55 г/л.

1.3. Какое количество углекислого газа при 5 атм и 323 К занимает одинаковый объем с 1 г гелия, находящегося при 0,1 атм и 273К? Чему равны плотности этих газов?

1.4. Наивысшая температура в газгольдере летом 315 К, наименьшая зимой 243 К. Рассчитать, насколько больше (по массе) метана может вместить газгольдер объемом 2000 м^3 зимой, чем летом, если давление постоянно и равно 0,104 МПа (изменением объема газгольдера с температурой пренебречь).

1.5. Сколько граммов хлорпикрина CCl_3NO_2 выпадает в виде тумана, если 1 м^3 воздуха, насыщенного парами этого вещества при 30°C , охладить до 15°C ? Давления паров при 30 и 15°C равны соответственно 4105 и 1852 Па.

1.6. Сколько $\text{м}^3 \text{ CO}_2$ при 27°C и 10^5 Па можно получить при обжиге 250 кг известняка с содержанием 89% CaCO_3 ?

1.7. 20 г неизвестного твердого вещества поместили в двухлитровую колбу. Из колбы откачали воздух и нагрели ее до температуры 150°C , при которой все твердое вещество превратилось в газ. Давление стало 5 атм. Чему равна молярная масса вещества?

1.8. Колба содержала 5 молей идеального газа при 25°C и при давлении 2 атм. Температуру этого газа повысили до 50°C . Какая доля газа должна была уйти из колбы, чтобы давление в ней осталось постоянным?

1.9. В сосуде объемом $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ смешиваются 10^{-6} кг N_2 , $2 \cdot 10^{-6} \text{ кг O}_2$ и $3 \cdot 10^{-6} \text{ кг H}_2$ при температуре 290 К. Вычислить парциальные объемы, давления компонентов и общее давление газовой смеси.

1.10. В сосуде объемом $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ смешиваются $3 \cdot 10^{-6} \text{ кг O}_2$, $4 \cdot 10^{-6} \text{ кг CO}$ и $5 \cdot 10^{-6} \text{ кг N}_2$ при температуре 340 К . Вычислить парциальные объемы, давления компонентов и общее давление газовой смеси.

1.11. Для смеси газов массового состава (%) $\text{Cl}_2 - 67,0$; $\text{Br}_2 - 28,0$; $\text{O}_2 - 5,0$ вычислить: а) объемный состав; б) парциальные давления компонентов; в) объем 1 кг смеси. Общее давление 101325 Па , температура 100°C .

1.12. Для смеси газов состава (масс. %): $\text{CO} - 60,0$; $\text{O}_2 - 25,0$; $\text{CO}_2 - 15$ вычислить: а) состав в объемных %; б) парциальные давления; в) объем 1 кг смеси. Общее давление 101325 Па , температура 150°C .

1.13. Для смеси газов состава (масс. %) $\text{CO} - 63,0$; $\text{O}_2 - 25,0$; $\text{CO}_2 - 12$ вычислить: а) состав в объемных %; б) парциальные давления; в) объем 1 кг смеси. Общее давление 101325 Па , температура 100°C .

1.14. Смесь H_2 и N_2 для синтеза аммиака имеет состав (об. %): $\text{H}_2 - 75,0\%$, $\text{N}_2 - 25,0\%$. Вычислить массу 1 м^3 этой смеси при 27°C и $2,4 \cdot 10^7 \text{ Па}$. Выразить состав этой смеси в кмоль/м^3 при заданных условиях.

1.15. В закрытом сосуде вместимостью $0,6 \text{ м}^3$ находится при 0°C смесь, состоящая из $0,2 \text{ кг CO}_2$, $0,4 \text{ кг O}_2$ и $0,15 \text{ кг CH}_4$. Вычислить: а) общее давление смеси; б) парциальное давление каждого из газов; в) объемные доли (в %) каждого газа.

1.16. Взятые 5 л N_2 , 2 л O_2 и 3 л CO_2 под давлением соответственно $2,3 \cdot 10^5$, $2,7 \cdot 10^5$ и $5,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и перемешаны, причем объем смеси равен 15 л . Вычислить общее давление и парциальные давления газов после перемешивания.

1.17. Баллон с кислородом вместимостью 20 л находится под давлением $1 \cdot 10^7 \text{ Па}$ при 15°C . После израсходования части кислорода давление снизилось до $7,6 \cdot 10^6 \text{ Па}$, а температура – до 10°C . Определить массу израсходованного кислорода (газ идеальный).

1.18. Из кислородного баллона емкостью $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ кислород при давлении 120 атм вытек в резервуар, наполненный воздухом под давлением 740 мм рт. ст. и 298 К. Объем резервуара $7,5 \text{ м}^3$. Вычислить общее давление в резервуаре и парциальные объемы азота и кислорода. Считать состав воздуха 21 об. % O_2 и 79 об. % N_2 .

1.19. Какой объем займут при нормальных условиях 120 мл азота, собранного над водой при 20°C и давлении 100 кПа? Давление насыщенного пара воды при 20°C равно 2,3 кПа.

1.20. Смешивают 3 л азота, находящегося под давлением 95940 Па, с 2 л кислорода. Объем смеси 5 л, общее давление 104200 Па. Под каким давлением был введен кислород?

1.21. Вычислить плотность (в г/л) воздуха, насыщенного водяным паром при 25°C . Давление пара воды при этой температуре равно 23,7 мм рт. ст. Состав сухого, свободного от CO_2 воздуха: 78,1 об. % N_2 , 21,0 об. % O_2 и 0,9 об. % Ar.

1.22. Смесь гелия и аргона весит 5 г и занимает объем 10 л при 25°C и 1 атм. Определить состав смеси в массовых процентах.

1.23. Два баллона с кислородом (3 и 4 л) соединены трубкой с краном. При закрытом кране $P_1 = 55970 \text{ Па}$, $P_2 = 103500 \text{ Па}$. Температура в обоих баллонах одинакова. Каким станет давление в баллонах, если открыть кран? Объемом трубки пренебречь.

1.24. Вычислить объем одного моля хлора при 473 К и $2,0267 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Подобрать метод решения.

1.25. Определить объем 1 кмоль N_2 при 100°C и $6,79 \cdot 10^7 \text{ Па}$ с учетом и без учета коэффициента сжимаемости. Сравнить полученные значения.

1.26. Вычислить объем 0,1 моля CO_2 при 100 атм и 0°C . Использовать: а) закон идеального газа; б) уравнение с коэффициентом сжимаемости.

1.27. Коэффициент сжимаемости для N_2 при $-50^\circ C$ и 800 атм равен 1,95; при $100^\circ C$ и 200 атм – 1,10. Объем некоторого количества азота при $-50^\circ C$ и 800 атм равен 1 л. Вычислить объем того же количества азота при $100^\circ C$ и 200 атм.

1.28. При 250 К и 15 атм мольный объем газа на 12% меньше величины, рассчитанной по уравнению состояния идеального газа. Рассчитать: а) фактор сжимаемости при этих условиях; б) мольный объем газа. Какие силы преобладают в этом случае – притяжения или отталкивания?

1.29. Определить объем 1 кмоль H_2 при $-100^\circ C$ и $3,888 \cdot 10^7$ Па. Обосновать методику расчета.

1.30. Вычислить давление 1 моль SO_2 при $100^\circ C$, находящегося в сосуде 1 л. Методику расчета обосновать.

1.31. Коэффициент сжимаемости для CO_2 при $0^\circ C$ и 100 атм равен 0,2007. Вычислить объем 0,1 моль газа при 100 атм и $0^\circ C$. Использовать: а) закон идеального газа, б) уравнение с коэффициентом сжимаемости. Ответы сравнить.

1.32. Для газообразного CCl_4 , находящегося в условиях, близких к критическим, вычислить объем и плотность при температуре 503 К и $P = 2,5 \cdot 10^6$ Па. Коэффициент сжимаемости найти из графика.

1.33. Определить плотность и массу CO_2 , содержащегося в сосуде 1 л, под давлением $2,216 \cdot 10^8$ Па и $300^\circ C$ с учетом коэффициента сжимаемости.

1.34. Вычислить объем 1 кмоль O_2 при $t = -50^\circ C$ и $P = 1,01 \cdot 10^8$ Па с учетом коэффициента сжимаемости и по уравнению Менделеева-Клапейрона.

1.35. Вычислить давление (в атм), создаваемое двумя молями пара хлорбензола, занимающими объем 10 л, при $25^\circ C$. Использовать: а) закон идеального газа; б) уравнение Ван-дер-Ваальса ($a = 25,43$ (л²·атм)/моль², $b = 0,1453$ л/моль).

1.36. Вычислить по уравнению Ван-дер-Ваальса температуру, при которой объем 1 кг этана станет равным $0,1 \text{ м}^3$ при давлении 30 атм.

1.37. Рассчитать двумя способами (по уравнению Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса) давление, оказываемое 1 кмоль CO_2 при 50°C , газ занимает объем 1 м^3 . Какой ответ более точный?

1.38. Вычислить по уравнению Ван-дер-Ваальса температуру, при которой объем 1 кг метана станет равным $0,1 \text{ м}^3$ при 2,026 МПа.

1.39. По уравнению Ван-дер-Ваальса вычислить давление 1 кмоль NH_3 при 200°C , находящегося в сосуде объемом 500 л. На сколько % найденное значение отличается от вычисленного по уравнению Менделеева-Клапейрона?

1.40. Вычислить объем 1 кг метана при 298 К и давлении 3,039 МПа.

1.41. Вычислить давление 1 моль H_2S при 127°C , находящегося в сосуде 500 см^3 , используя уравнения Менделеева-Клапейрона и Ван-дер-Ваальса. Сопоставить результаты.

1.42. Вычислить фугитивность аммиака при 450°C и 300 атм.

1.43. Вычислить фугитивность аммиака, если его молярный объем равен $3,109 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$ при 473 К и 100 атм. Результат сравнить с точным значением $f = 82,2 \text{ атм}$. Вычислить коэффициент фугитивности γ_f .

1.44. Вычислить давление 1 моль аммиака, находящегося в сосуде объемом 100 мл при 500 К. Вириальные коэффициенты: $B = -68,3 \text{ см}^3/\text{моль}$; $C = 2397 \text{ см}^6/\text{моль}^2$.

1.45. Какое количество углекислого газа может вместить стальной сосуд объемом 0,5 л при 473 К и 162,1 МПа? Рассчитать по уравнениям: а) Менделеева-Клапейрона; б) с коэффициентом сжимаемости; в) с вириальными коэффициентами.

1.46. Вычислить степень диссоциации фосгена, если 2 г фосгена, нагретые до 500°C , занимают при 1 атм объем 1,985 л.

1.47. При 1 атм и 250°C степень диссоциации PCl_5 равна 80%. Вычислить, какой объем займет 1 г PCl_5 , если его нагреть до 250°C при 1 атм.

1.48. При 2500°C и 1 атм H_2O частично диссоциирует на H_2 и O_2 . При этих условиях 10 л воды, частично распавшейся и находящейся в равновесии с H_2 и O_2 , весят 0,7757 г. Вычислить степень диссоциации H_2O при указанных условиях.

1.49. При 627°C и 1 атм SO_3 частично диссоциирует на SO_2 и O_2 , 1 л равновесной смеси при этих условиях весит 0,94 г. Вычислить парциальные давления газов в смеси.

1.50. Молекулярная масса паров йода при 1 атм и 800°C равна 241, а при том же давлении, но при 1027°C она равна 212. Вычислить степень диссоциации α и коэффициента i для разных температур.

1.3. Первый закон термодинамики. Термохимия

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии в применении к процессам, которые сопровождаются выделением, поглощением или переходом теплоты в работу.

В 1840-1849 гг. Джоуль установил эквивалентность механической работы и теплоты в циклических процессах:

$$\oint \delta W = J \oint \delta Q \quad (1.10)$$

Здесь \oint обозначает интегрирование по циклу; δQ и δW – бесконечно малые количества теплоты и работы; J – механический эквивалент теплоты. В дальнейшем изложении предполагается, что работа и теплота выражены в одних и тех же единицах: $J = 1$.

Для некругового процесса $\int_1^2 \delta Q \neq \int_1^2 \delta W$ или $\delta Q - \delta W \neq 0$. Обозначим разность $\delta Q - \delta W$ для бесконечно малых изменений dU :

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.11)$$

Будем использовать символ d для обозначения бесконечно малого процесса, а символ Δ – макроскопического изменения. Тогда для конечного процесса, когда система переходит из состояния (1) в состояние (2), а выражение (1.11) надо проинтегрировать:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W \quad (1.12)$$

или

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W \quad (1.13)$$

Для кругового процесса интеграл от dU по замкнутому кругу равен нулю, т.е.

$$\oint dU = \oint dQ - \oint dW = 0 \quad (1.14)$$

Известно, что если интеграл по циклу равен нулю, то подынтегральное выражение dU является полным дифференциалом некоторой *функции состояния*. Функция U называется внутренней энергией системы, которая имеет смысл суммарной меры всех движений, которыми обладает система. К этой энергии относится потенциальная и кинетическая (поступательная, вращательная, колебательная) энергия молекул, энергия атомов, электронов и ядер. Потенциальная энергия связана с взаимодействием частиц и зависит от химического состава и реакционного объёма и внешнего давления. Кинетическая энергия определяется абсолютной температурой системы. Мы ничего не можем сказать об абсолютной величине внутренней энергии системы, но величину $\int dU$, т.е. изменение энергии, мы можем рассчитать точно, определяя тепловой эффект и совершенную работу при различных физических и химических процессах.

Таким образом, теплота, поглощенная системой, может быть использована только на увеличение внутренней энергии этой системы и на совершение работы. Выражения (1.11), (1.12), (1.13) и (1.14) являются аналитическим выражением первого закона термодинамики. Если система совершает работу против внешних сил, то величина работы считается положительной, и наоборот, если

система получает энергию в форме работы извне, то величина работа отрицательная. Так как внутренняя энергия U есть функция состояния системы, то ее изменение не зависит от пути перехода из одного состояния в другое.

Величины δQ и δW не являются полными дифференциалами, поэтому $\oint dQ \neq 0$ и $\oint dW \neq 0$. Следовательно, Q и W не являются функциями состояния системы. Величины Q и W зависят от пути, проходимого системой, так как различные пути могут быть связаны с различными количествами поглощенной теплоты и совершенной работы. Поэтому величины Q и W являются функциями перехода.

Изолированные системы не получают теплоту из окружающей среды и не совершает работу, поэтому при любых процессах, протекающих в изолированной системе, $\int dU = 0$, $U = const$, т.е. внутренняя энергия изолированной системы постоянна независимо от процессов, протекающих в ней. Последнее выражение и является формулировкой первого закона термодинамики (как частного случая общего закона сохранения энергии), в соответствии с которым энергия не исчезает.

Полная работа может быть суммой $\delta W = \delta W' + PdV$, где $\delta W'$ - работа против гравитационных сил, электрических и других сил (полезная работа); PdV – работа преодоления внешнего постоянного давления P , необходимая для удержания системы в состоянии механического равновесия. Если на систему действует только постоянное внешнее давление P , а другие силы отсутствуют $W' = 0$, то уравнение (1.14) принимает вид:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (1.15)$$

Рассмотрим два процесса – изохорный ($V = const$) и изобарный ($P = const$).

При изохорном процессе из (1.15) получаем для элементарного процесса $\delta Q_V = dU$, а для конечного изменения $Q_V = \int_1^2 dU = \Delta U$.

Таким образом, в изохорном процессе δQ_V приобретает свойства полного дифференциала, и теплота не зависит от пути превращения.

Следовательно, если измерить теплоту в закрытой калориметрической бомбе ($V = const$), то можно сразу определить убыль или приращение внутренней энергии.

Для изобарного процесса ($P = const$), в котором совершается только работа расширения, в качестве энергетической характеристики используется не внутренняя энергия, а другая функция состояния – энтальпия:

$$H = U + PV \quad (1.16)$$

Функцию состояния – энтальпию – можно получить из выражения (1.15), если его проинтегрировать при постоянном давлении:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \quad (1.17)$$

или

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.18)$$

Так как P и V – параметры состояния, а U – функция состояния, то и сумма $U + PV$ также является функцией состояния, и ее изменение не зависит от пути процесса.

Рассмотрим работу расширения 1 моль идеального газа в цилиндре, где поршень, сжимающий газ, движется без трения. Физическая химия утверждает, что работа расширения будет максимальной, если процесс совершается бесконечно медленно. Известно, что

$$\delta W = PdV \quad (1.19)$$

Однако конкретная величина W_{max} будет зависеть от того, как мы осуществляем процесс. Возможны четыре случая:

1) Изохорный процесс ($V = const, dV = 0$). Из (1.19) при этом следует, что

$$W = 0 \quad (1.20)$$

2) Изобарный процесс ($P = const$):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) \quad (1.21)$$

3) Изотермический процесс ($T = const$):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.22)$$

4) Адиабатический процесс ($Q = 0$), идущий без теплообмена с окружающей средой.

$$W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2) \quad (1.23)$$

где C_V – изохорная теплоемкость.

Теплоемкостью называется отношение количества теплоты Q , поглощенной системой с массой 1 г (или 1 моль), к повышению температуры:

$$\bar{c} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1.24)$$

Теплоемкость зависит от температуры, поэтому истинная теплоемкость определяется как предел отношения теплоты к изменению температуры:

$$C = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.25)$$

Но поскольку Q зависит от условий проведения процесса ($P = const$ или $V = const$), то и теплоемкости C_P и C_V в общем случае различаются.

Из (1.24) видно, что в зависимости от условий осуществления процесса имеем два выражения:

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \frac{d(U+PV)}{dT} = \frac{d(U+RT)}{dT}, \quad (1.26)$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (1.27)$$

Для идеальных газов разность $C_P - C_V = R$. Для жидких и твердых $C_P \approx C_V$.

Теплота расходуется на увеличение энергии поступательного, вращательного и колебательного движения молекулы. Рассчитаем теплоемкость для одноатомного газа. Для него колебательного движения нет, а вращательное движение шара не требует энергии. Поступательное движение обладает тремя степенями свободы.

Из Максвелл-Больцмановской теории известно, что на одну степень свободы приходится энергия $U = \frac{3}{2}RT$. Отсюда $C_V = \frac{3}{2}R$, $C_P = \frac{5}{2}R \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right)$. Двухатомные молекулы, кроме поступательного движения, обладают двумя степенями свободы вращательного движения (колебательного движение при невысоких температурах можно не учитывать). Отсюда $U = \frac{5}{2}RT$, $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_P = \frac{7}{2}R \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right)$.

Для многоатомных молекул при не очень высокой температуре $C_V = \frac{6}{2}R = 3R$, $C_P = 4R$. Зависимость теплоемкости от температуры носит индивидуальный характер для каждого вещества. Она может быть рассчитана только методами квантовой статистической физики или определена экспериментально. Приблизительно (для температуры от комнатной до 1500 К) ее можно описать уравнением типа:

$$C_P = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}, \quad (1.28)$$

где a , b , c и c' - эмпирические коэффициенты, индивидуальные для каждого вещества.

Энтальпией вещества часто, хотя и неточно, называют прирост энтальпии при переходе к данной температуре от 0 К, т.е. величину $(H_T^0 - H_0^0)$ при $P = \text{const}$. Верхний индекс указывает на стандартное состояние вещества, а именно один моль индивидуального химического соединения, взятого в чистом виде при 1 атм и температуре T в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при данной температуре.

Величина $H_T^0 - H_0^0$ складывается из величин, получаемых путем интегрирования зависимости теплоемкости от температуры в соответствующих пределах температур и приростов энтальпии при агрегатных превращениях (т.е. теплот агрегатных превращений). Так, например, для водяного пара при 400 К

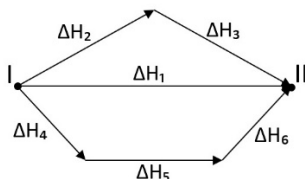
$$H_{400}^0 - H_0^0 = \int_0^{273} C_{P,\text{лед}} dT + \lambda_{\text{пл}} + \int_{273}^{373} C_{P,\text{ж}} dT + \lambda_{\text{исп}} + \int_{373}^{400} C_{P,\text{газ}} dT.$$

Величины $H_T^0 - H_0^0$, в частности $H_{298}^0 - H_0^0$, оказываются весьма полезными при расчетах химического равновесия и приводятся в справочниках.

В 1840 г. русским ученым Гессом Г.И. был установлен закон: тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных стадий, через которые она проходит, а зависит лишь от природы и состояния исходных и конечных веществ.

Закон Гесса вытекает из первого закона термодинамики. Действительно, если в результате проведения химической реакции не совершается полезная работа ($W' = 0$), то $\delta Q = dU + PdV$ и при $V = const, Q_V = \Delta U$, а при $P = const, Q_P = \Delta H$.

Поскольку внутренняя энергия и энтальпии являются функциями состояния, переход системы от одного значения U_1 (или H_1) к другому U_2 (или H_2) должен сопровождаться поглощением или выделением теплоты ΔU (или ΔH) независимо от пути процесса.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Рисунок 1.4 – Схема применения закона Гесса

В соответствии с термодинамической системой записи теплот химических реакций в случае экзотермических реакций, протекающих с выделением теплоты, применяется неравенство $\Delta H < 0$ (или $\Delta U < 0$). Это следствие того, что суммарная энергия продуктов реакции U_2 меньше энергии начальных продуктов U_1 на величину $\Delta U = U_2 - U_1$.

В случае эндотермических реакций $\Delta U > 0$ (или $\Delta H > 0$). Одну и ту же реакцию можно провести либо при $V = const$, либо при

$P = const$. Чтобы найти связь между Q_V и Q_P , надо найти связь между ΔU и ΔH . Имеем: $H = U + PV$, тогда $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ и при $P = const$ $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + (PV_2 - PV_1)$, где V_1 и V_2 – суммарный объем начальных и конечных продуктов реакции. Если в реакции участвуют только конденсированные вещества (твердые и жидкие), то $\Delta V \approx 0$, и можно считать $Q_P \approx Q_V$. Если в химической реакции образуются или исчезают газообразные вещества, то изменение объема $\Delta V = V_2 - V_1$ уже значительно. При небольших давлениях можно использовать уравнение состояния идеальных газов и получить

$$P\Delta V = PV_2 - PV_1 = P \frac{n_2 RT}{P} - P \frac{n_1 RT}{P} = n_2 RT - n_1 RT = \Delta n RT.$$

Следовательно:

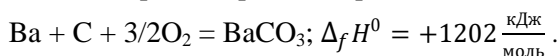
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT, \quad (1.29)$$

где n_2 и n_1 – суммарные количества молей конечных и исходных газообразных веществ.

Закон Гесса оказался чрезвычайно полезным для расчета тепловых эффектов химических реакций.

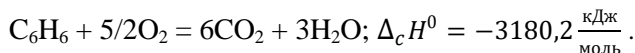
Термохимия – это раздел термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов в химических процессах. При этом используется ряд понятий: теплота образования соединений из простых веществ, теплота сгорания соединения, теплота растворения соединения и пр.

Теплотой образования соединения из простых веществ $\Delta_f H^0$ (если при $P=1$ атм и $T=298$ К, то ΔH_{298}^0) называется тепловой эффект химической реакции получения 1 моля соединения из соответствующих простых веществ в той модификации и агрегатном состоянии, которые устойчивы при данных условиях. Например, для получения BaCO_3 рассматривается реакция



При этом неважно, идет или не идет данная реакция на самом деле. Ее можно рассматривать как теоретическую.

Теплотой сгорания $\Delta_c H^0$ называется тепловой эффект реакции сгорания 1 моля простого вещества или соединения в атмосфере кислорода до высших оксидов элементов. В случае углеводородов продуктами реакции являются CO_2 и H_2O . Например:



Интегральной теплотой растворения называется тепловой эффект процесса растворения 1 кмоль вещества с образованием раствора концентрации C .

Дифференциальной теплотой растворения называется тепловой эффект процесса растворения 1 кмоль вещества в таком объеме раствора данного вещества с данной концентрацией, что прибавление еще одного моля вещества не приведет к заметному изменению концентрации. Дифференциальная теплота растворения определяется графической экстраполяцией из данных об интегральной теплоте растворения данного вещества.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции ν_i :

$$\Delta_r H = \sum_i (\nu_i \Delta_f H^0)_{\text{кон}} - \sum_i (\nu_i \Delta_f H^0)_{\text{нач}}, \quad (1.30)$$

2. Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов реакции ν_i :

$$\Delta_r H = \sum_i (\nu_i \Delta_c H^0)_{\text{нач}} - \sum_i (\nu_i \Delta_c H^0)_{\text{исх}} \quad (1.31)$$

Тепловой эффект реакции зависит от температуры, при которой она протекает. Его описывает закон Кирхгофа.

Для изобарного процесса $P = \text{const}$ имеем $Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$. После дифференцирования

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p, \quad \text{но } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad (1.32)$$

отсюда

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p \quad (1.33)$$

Интегрирование (1.32) от T_1 до T_2 дает

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.34)$$

Для узких диапазонов температуры, когда $\Delta C_p = const$,

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1) \quad (1.35)$$

Для изохорного процесса имеем соответственно:

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v(T_2 - T_1) \quad (1.36)$$

В широком интервале температур зависимости теплоемкостей могут быть выражены эмпирическими степенными рядами. В этом случае следует пользоваться формулой:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) dT, \quad (1.37)$$

где коэффициенты Δa , Δb , ... представляют собой алгебраическую сумму эмпирических коэффициентов уравнений теплоемкости конечных и начальных веществ.

1.3.1. Примеры решения задач

Пример 1.5. Определите изменение внутренней энергии при испарении 1 кг воды при нормальной температуре кипения, если теплота испарения равна 2258,7 кДж/кг. Считать пар идеальным газом и пренебречь объемом жидкости.

Решение.

Математическое выражение первого закона термодинамики в интегральной форме имеет вид

$$Q = \Delta U + W$$

При фазовых переходах $W' = 0$, $\Rightarrow Q = \Delta U + p\Delta V$.

$$Q = \lambda_{исп} = 2258,7 \text{ кДж/кг.}$$

$$W = p\Delta V = p(V_n - V_{жк}) \approx p \cdot V_n.$$

Выразим V_n из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$W = p \frac{nRT}{p} = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

$$\Delta U = p\Delta V - Q = \frac{m}{M} RT - \lambda_{исп} = \frac{1}{18} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 373 - 2258,7 \cdot 10^{-3} = \\ = -2086,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$$

$$\text{Ответ: } \Delta U = -2086,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг.}$$

Пример 1.6. 100 г диоксида углерода находятся при н.у. (0°C и $1,01 \cdot 10^5$ Па). Определить теплоту (Q), работу (A), изменение внутренней энергии (ΔU) и энтальпии (ΔH): а) при изотермическом расширении до объема $0,2 \text{ м}^3$; б) при изобарном расширении до того же объема; в) при изохорном нагревании до достижения давления $2,02 \cdot 10^5$ Па; г) при адиабатическом сжатии до $2,02 \cdot 10^5$ Па. Принять, что CO_2 подчиняется законам идеальных газов, а истинная молярная теплоемкость CO_2 при постоянном давлении постоянная и равна $37,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

Решение.

а) Математическое выражение первого закона термодинамики в интегральной форме имеет вид $Q = \Delta U + W$. Для изотермического расширения $\Delta U=0$ и $\Delta H=0$, $\Rightarrow Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Число молей CO_2 в 100 г составляет:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44} = 2,27 \text{ моль.}$$

Первоначальный объем определяем по уравнению

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{2,27 \cdot 8,31 \cdot 273}{1,01 \cdot 10^5} = 0,051 \text{ м}^3.$$

Отсюда

$$Q = W = 2,27 \cdot 8,31 \cdot 273 \cdot \ln \frac{0,2}{0,051} = 7037 \text{ Дж} = 7,037 \text{ кДж.}$$

б) Для изобарного процесса

$$Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1).$$

Конечную температуру найдем по уравнению

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 \cdot V_2}{V_1} = \frac{273 \cdot 0,2}{0,051} = 1070,6 \text{ K.}$$

Отсюда

$$Q_p = \Delta H = 2,27 \cdot 37,1 \cdot (1070,6 - 273) = 67170 \text{ Дж} = 67,17 \text{ кДж} .$$

Работа расширения газа в изобарном процессе

$$W = P(V_2 - V_1) = 1,01 \cdot 10^5 \cdot (0,200 - 0,051) = 15050 \text{ Дж} = 15,05 \text{ Дж}.$$

Из первого закона термодинамики

$$\Delta U = Q - W = 67,17 - 15,05 = 52,12 \text{ кДж}.$$

в) Для изохорного процесса

$$W = 0 \text{ (т.к. } W = p\Delta V) \Rightarrow Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1),$$

$$C_V = C_p - R = 37,1 - 8,31 = 28,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Конечную температуру находим из уравнения

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 \cdot P_2}{P_1} = \frac{273 \cdot 2,02 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = 546 \text{ К}.$$

Отсюда

$$Q_V = \Delta U = 2,27 \cdot 28,8 \cdot (546 - 273) = 17850 \text{ Дж} = 17,85 \text{ кДж}.$$

г) Для адиабатического сжатия

$$Q = 0 \text{ и } W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2) = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right].$$

$$\text{Коэффициент } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{37,1}{28,8} = 1,29.$$

$$W = -\Delta U = \frac{2,27 \cdot 8,31 \cdot 273}{1,29 - 1} \left[1 - \left(\frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29 - 1}{1,29}} \right] = -2970 \text{ Дж} = -2,97 \text{ кДж}.$$

Из определения энтальпии ($H = U + PV$) имеем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1).$$

Выражая конечный объем V_2 из уравнения адиабаты

$$P_1V_1^\gamma - P_2V_2^\gamma, \text{ получим}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p_1V_1 \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] = \\ &= 2,97 + 1,01 \cdot 10^5 \cdot 0,051 \left[\left(\frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29 - 1}{1,29}} - 1 \right] \cdot 10^{-3} = 3,83, \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: а) $\Delta U=0$, $\Delta H=0$, $Q=W=7,037 \text{ кДж}$; б) $Q_p=\Delta H=67,17 \text{ кДж}$, $W=15,05 \text{ кДж}$, $\Delta U=52,12 \text{ кДж}$; в) $W=0$, $Q_V=\Delta U=17,85 \text{ кДж}$, г) $Q=0$, $W=-\Delta U=-2,97 \text{ кДж}$, $\Delta H=,83 \text{ кДж}$.

Пример 1.7. Определите изменение внутренней энергии при нагревании 20 г H_2 при постоянном объеме от 300 до 360 К. Газообразный водород находится в идеальном состоянии.

Решение.

Изохорная теплоемкость (C_v) идеального двухатомного газа равна $5/2 R$. При $V = \text{const}$

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \cdot \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{20}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot (360 - 300) = 12465 \text{ Дж.}$$

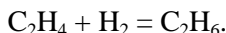
Ответ: $Q_v=12465 \text{ Дж.}$

Пример 1.8. Рассчитайте тепловой эффект реакции гидрирования этилена в газовой фазе, если теплоты образования имеют следующие значения:

$$(\Delta H_{f,298}^0)_{C_2H_2} = 52283 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; (\Delta H_{f,298}^0)_{C_2H_6} = -134085 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Решение.

Уравнение реакции гидрирования этилена



Тепловой эффект реакции определяется по следствию из закона Гесса:

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{р.}} = (\Delta H_{f,298}^0)_{C_2H_6} - (\Delta H_{f,298}^0)_{C_2H_4} - (\Delta H_{f,298}^0)_{H_2} = -134085 - 52283 - 0 = -186368 \text{ Дж/моль.}$$

Ответ: $(\Delta H_{298}^0)_{\text{х.р.}} = -186368 \text{ Дж/моль.}$

Пример 1.9. Рассчитайте тепловой эффект реакции гидратации этилена, протекающей в газовой фазе при $T=298$ К и при постоянном объеме, если $Q_p = 46894$ Дж/моль.

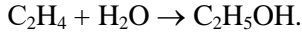
Решение.

Тепловые эффекты реакции, проведенной при $P=\text{const}$ или $V=\text{const}$ связаны между собой соотношением

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT,$$

где Δn - изменение числа молей газообразных участников реакции.

Гидратация этилена протекает по уравнению



$$\Delta n = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - (n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = 1 - 1 - 1 = -1.$$

$$Q_V = Q_P - \Delta n RT = 46894 - (-1) \cdot 8,31 \cdot 298 = 49370 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ: $Q_V = 49370$ Дж/моль.

1.3.2. Задачи для самостоятельного решения

1.51. Рассчитать изменение внутренней энергии при испарении $20 \cdot 10^{-3}$ кг этилового спирта при нормальной температуре кипения, если его удельная теплота испарения $837,38 \cdot 10^3$ Дж/кг, а удельный объем пара при этой температуре $607 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Объемом жидкости пренебречь.

1.52. Определить изменение внутренней энергии при испарении 1 кг воды при нормальной температуре кипения, если теплота испарения равна 2258,7 кДж/кг. Считать пар идеальным газом и пренебречь объемом жидкости.

1.53. Определить изменение внутренней энергии при испарении 50 г толуола при 30°C, приняв, что пары толуола подчиняются законам идеальных газов и объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота испарения толуола 347,8 Дж/г.

1.54. При 273 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па нагревают $5 \cdot 10^{-3}$ м³ криптона до 873 К при постоянном объеме. Определить конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание.

1.55. В резервуаре вместимостью $5 \cdot 10^{-2}$ м³ при 200 К и $0,5 \cdot 10^5$ Па содержится азот. Определить теплоту, которую необходимо передать газу, чтобы его давление стало бы $2 \cdot 10^5$ Па. Считать азот в указанных условиях идеальным газом. Необходимые для решения данные взять из справочника.

1.56. Работа, затраченная на адиабатическое сжатие 3 кг воздуха, равна 471 кДж. Начальная температура 15°C. Определить изменение внутренней энергии и конечную температуру. $C_V = 0,732$ кДж/кг·К.

1.57. Рассчитать работу изотермического расширения 1 кмоль CO_2 при температуре 50°C от объема $V_1 = 1 \text{ м}^3$ до объема $V_2 = 2 \text{ м}^3$.

1.58. Сравнить работу изотермического и адиабатического расширения 2 молей N_2 от 10 до 20 л с начальной температурой 25°C .

1.59. При 298 K $1 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ кислорода сжимаются адиабатически от $8 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Определить конечную температуру, работу процесса сжатия, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии, если $C_V = 5/2R$

1.60. Рассчитать работу (в калориях) изотермического расширения 1 моля SO_2 при температуре 27°C от 2,46 до 24,6 л. Увеличится или уменьшится работа, если газ – реальный.

1.61. Определить конечную температуру водяного пара, если его адиабатически сжать, при этом давление увеличить (или объем уменьшить) в 10 раз. Начальная температура 298 K . Считать, что водяной пар находится в идеальном состоянии.

1.62. В баллоне вместимостью 100 л находится воздух под давлением $5 \cdot 10^6 \text{ Па}$ при температуре 20°C . Определить работу, которая может быть получена при расширении воздуха до давления окружающей среды по изотерме и адиабате. Вычислить конечные объемы воздуха при изотермическом и адиабатическом процессах.

1.63. 1 моль He при 25°C и 1 атм адиабатически расширяется до давления 0,1 атм. Рассчитать температуру и объем в конце процесса, совершенную работу и количество выделяющегося тепла.

1.64. Какова работа адиабатического расширения 1 кг воздуха (21% O_2 и 79% N_2 , об. %), охлаждающегося от $+15^\circ\text{C}$ до -60°C ?

1.65. В резервуаре при 298 K находится неизвестный газ. Предполагается, что это азот или аргон. При внезапном расширении $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ этого газа до объема $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ его температура снизилась примерно на 20° . Какой газ – азот или аргон – содержится в резервуаре?

1.66. При 298 К одноатомный газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от $1,5 \cdot 10^3$ до $10 \cdot 10^3 \text{ м}^3$, при этом поглощается $966 \cdot 10^3$ Дж теплоты. Рассчитать число молей газа, участвующего в процессе.

1.67. В сосуде при 273 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па находится 10^3 моль одноатомного газа в идеальном состоянии. Рассчитать конечную температуру, давление газа и работу процесса расширения до объема, в 2 раза превышающего первоначальный: а) при медленном изотермическом расширении в цилиндре с поршнем,двигающимся без трения; б) при адиабатическом расширении в аналогичных условиях; в) при мгновенном удалении перегородки между сосудом и вакуумированным пространством того же объема. Разъяснить различие результатов, полученных в трех процессах.

1.68. Рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м^3 от 20 до 25°C . Принять, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найти ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

1.69. Вычислить изменение энтальпии и внутренней энергии при охлаждении 1 кг O_2 от 200 до 0°C , если теплоемкость выражается уравнением $C_p = a + bT + c/T^2$. Необходимые данные взять из справочника.

1.70. Рассчитать теплоту, необходимую для нагревания $3 \cdot 10^3$ моль аммиака от 273 до 473 К при постоянном давлении. Необходимые данные взять из справочника.

1.71. Рассчитать изменение энтальпии при нагревании 2 кг $\alpha\text{-SiO}_2$ от 298 до 800 К, если зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_p^\circ = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} T - 11,3 \cdot 10^5 / T^2.$$

1.72. Определить изменение энтальпии при нагревании 10 кг метанола от 400 до 700 К при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Температурную зависимость теплоемкости взять из справочника.

1.73. Вычислить ΔH при нагревании 100 кг меди от 0 до 1500°C , если $\lambda_{пл} = 206$ кДж/кг, $C_{те} = 0,382 + 1,13 \cdot 10^{-4}T + 3,8 \cdot 10^{-9}T^2$ кДж/(кг·К), $C_{ж} = 0,494$ кДж/(кг·К), $T_{пл} = 1084^\circ\text{C}$.

1.74. Определить ΔH кристаллизации 1 моль нафталина при 50°C , если при температуре плавления его ($79,9^\circ$) $\lambda_{пл} = 35,62$ кал/г. Удельные теплоемкости равны: $C_{рж} = 0,3442 + 8,110^{-4}T - 10^{-6}T^2$ кал/(г·К), $C_{рме} = 0,2813 + 0,0011 \ln T$.

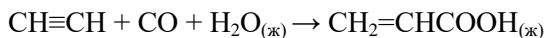
1.75. В результате окисления 0,4362 г нафталина в адиабатическом калориметре температура повысилась на $1,707^\circ\text{C}$. Теплоемкость калориметра и воды равна 2460 кал/К. Пренебрегая поправками, определить мольную энтальпию сгорания нафталина.

1.76. Вычислить тепловой эффект реакции

$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}$ при 298 К: а) при $P = \text{const}$; б) при $V = \text{const}$. Тепловые эффекты образования веществ при стандартных условиях взять из справочника.

1.77. Вычислить тепловой эффект реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ при 298 К: а) при $P = \text{const}$; б) при $V = \text{const}$. Тепловые эффекты образования веществ при стандартных условиях взять из справочника.

1.78. Определить тепловой эффект реакции



при стандартном давлении и 298 К, если известны теплоты сгорания веществ:

Вещество	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	CO	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}_{(ж)}$
$\Delta H_{сг, 298}^\circ$, кДж/моль	-1299,63	-283,18	0	-1368,03

Определить тепловой эффект реакции при постоянном объеме.

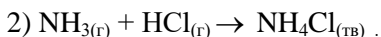
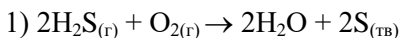
1.79. Рассчитать теплоту образования метана из простых веществ при 298 К и стандартном давлении на основании следующих данных: для $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ $\Delta_f H^\circ_{298} = -285,84$ кДж/моль; для CO_2 $\Delta_f H^\circ_{298} = -393,51$ кДж/моль; теплота сгорания CH_4 $\Delta_c H^\circ_{298} = -890,31$ кДж/моль. Найти теплоту образования метана при 298 К постоянном объеме. Сравнить полученные величины.

1.80. Определить теплоту образования из простых веществ при стандартном давлении и 298 К следующих соединений: а) жидкого бензола C_6H_6 ; б) жидкого гликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; в) твердой щавелевой кислоты $(\text{COOH})_2$; г) жидкого анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Для решения воспользоваться справочными данными о теплотах сгорания.

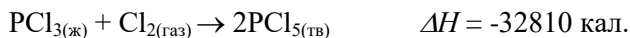
1.81. При сгорании нафталина в калориметрической бомбе при 298 К с образованием воды и диоксида углерода тепловой эффект равен $-5152,96$ кДж/моль. Вычислить теплоту сгорания нафталина при постоянном давлении, если водяной пар, образующийся при сгорании нафталина: а) конденсируется; б) не конденсируется.

1.82. Определить теплоту сгорания кристаллического *m*-нитрофенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ при 298 К, если теплота образования $\Delta_f H^\circ_{298} = -191,66$ кДж/моль. Полученную величину сопоставить со справочной.

1.83. Для следующих реакций вычислить Q_p и Q_V при стандартных условиях:



1.84. Рассчитать энтальпию образования $\text{PCl}_{5(\text{тв})}$, если даны теплоты следующих реакций при 25°C:



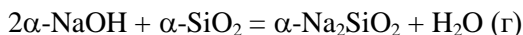
1.85. Определить тепловой эффект реакции $S + O_2 \rightarrow SO_2$ при $T = 350 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$. Необходимые данные взять из справочника.

1.86. Теплота образования Fe_2O_3 из простых веществ при 298 К и стандартном давлении равна $-821,32 \text{ кДж/моль}$, а $Al_2O_3 = -1675,60 \text{ кДж/моль}$. Рассчитать тепловой эффект реакции восстановления $1 \text{ моль } Fe_2O_3$ металлическим алюминием.

1.87. Тепловой эффект сгорания графита при 298 К равен $-393,795 \text{ кДж/моль}$, а алмаза при той же температуре $-395,692 \text{ кДж/моль}$. Удельные теплоемкости для этих веществ соответственно равны $720,83$ и $505,58 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. Рассчитать теплоту перехода графита в алмаз при 273 К .

1.88. Генераторный газ имеет объемный состав (%): $CO - 21,85$; $CO_2 - 7,12$; $H_2 - 13,65$; $CH_4 - 3,25$; $O_2 - 0,90$ и $N_2 - 53,23$. Определить теплоту, выделяющуюся при сгорании 1 м^3 генераторного газа, приведенного к условиям $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T = 298 \text{ К}$, если сгорание газа происходит полностью. Водяной пар не конденсируется.

1.89. Определить тепловой эффект реакции



при стандартном давлении и 800 К . Необходимые данные взять из справочника.

1.90. Вывести зависимость теплового эффекта реакции $C_2H_5OH_{(газ)} \rightarrow C_2H_4 + H_2O_{(газ)}$ от температуры. Вычислить ΔH при $T = 700 \text{ К}$.

1.91. Определить тепловой эффект реакции $SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_{2(ж)}$ при 340 К , если принять, что теплоемкости всех реагирующих веществ не зависят от температуры и равны теплоемкостям при 298 К . Значения теплоемкостей взять из справочника.

1.92. Определить тепловой эффект реакции $Na_{(тв)} + 1/2 I_{2(тв)} \rightarrow NaI_{(тв)}$ при 370 К . Зависимость теплоемкостей от температуры взять из справочника.

1.93. Составить уравнение зависимости теплового эффекта химической реакции $C_{(\text{графит})} + H_2O = CO + H_2$ от температуры. Рассчитать $\Delta_r H^\circ_{1000}$.

1.94. Составить уравнение зависимости теплоты сгорания водорода при $P = 1$ атм от температуры (образующийся пар не конденсируется). По полученному уравнению вычислить $\Delta_r H_{800}$. Все данные взять из справочника.

1.95. Вывести зависимость теплового эффекта реакции $2H_2 + CO \rightarrow CH_3OH_{(\text{газ})}$ от температуры. Вычислить ΔH при $T = 800\text{K}$.

1.96. Вычислить ΔH для реакции $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3$ при 400°C и $P = 1$ атм, используя справочные данные.

1.97. Вывести аналитическую зависимость ΔH образования $AlCl_3$ из простых веществ от температуры и вычислить ΔH при 423K и стандартном давлении. Все данные взять из справочника.

1.98. Рассчитать ΔH реакции образования фосгена ($COCl_2$) из CO и Cl_2 при температуре 600K . Рассчитать также изменение внутренней энергии при этой же температуре.

1.99. При 25°C и 1 атм изменение внутренней энергии системы (ΔU) в результате реакции $H_{2(\text{г})} + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_{(\text{ж})}$ составило $-282,1$ кДж/моль. Вычислить изменение энтальпии реакции образования воды из водорода и кислорода при 100°C и 1 атм. Значения средних молярных теплоемкостей взять из справочника.

1.100. Стандартная энтальпия реакции $CaCO_{3(\text{тв})} = CaO_{(\text{тв})} + CO_{2(\text{г})}$, протекающей в открытом сосуде при температуре 1000K , равна 169 кДж/моль. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

1.101. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$, протекающей в водном растворе при 298K .

1.102. Энтальпии образования $\text{CH}_{4(\text{г})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ в стандартных условиях равны соответственно -78, -395 и -242 кДж/моль. Рассчитать:

а) теплотворную способность метана, выраженную в МДж/м³;

б) количество теплоты, которое выделится при полном сгорании 20 м³ метана, взятого при 25°C и давлении 1 атм. (При расчетах следует считать, что вода образуется в парообразном состоянии.)

1.103. Рассчитать количество теплоты, которая выделится при добавлении к 0,5 кг 20%-ной H_2SO_4 1 кг 60%-ной H_2SO_4 .

1.104. Какое количество теплоты выделится при растворении 100 г 67%-ной HNO_3 в 150 см³ воды?

1.105. Какое количество теплоты выделится при растворении 200 г 38%-ной HCl в 400 см³ воды?

1.106. Определить тепловой эффект разбавления водой 100 кг 77,76%-ной азотной кислоты до концентрации 25,91%. Для расчета воспользоваться справочными данными.

1.107. Определить теплоту, которая выделится при добавлении к 0,3 кг воды 0,1 кг 50%-ной серной кислоты. Данные о теплоте растворения взять из справочника.

1.108. Вычислить выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении 3 кг водного 30%-ного раствора соляной кислоты в 4 кг воды при 298 К. Для расчета воспользоваться справочными данными об интегральных теплотах растворения.

1.109. Вычислить выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении 1 кг водного 70%-ного раствора серной кислоты в 3 кг воды при 298 К. Для расчета воспользоваться справочными данными об интегральных теплотах растворения.

1.110. Вычислить выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении 4 кг водного 45%-ного раствора гидроксида калия в 3 кг воды при 298 К. Для расчета воспользоваться справочными данными об интегральных теплотах растворения.

1.111. Тепловой эффект растворения безводного Li_2SO_4 $-26,71$ кДж/моль, а кристаллогидрата $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $-14,31$ кДж/моль при 298 К. Вычислить тепловой эффект образования $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды. Определить процентное содержание воды в частично выветренном кристаллогидрате сульфата лития, если тепловой эффект растворения 1 кг этой соли равен $-0,146 \cdot 10^3$ кДж.

1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второе начало термодинамики рассматривает возможность самопроизвольного протекания процессов. Все процессы в природе можно разбить на две группы: протекающие самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне, и протекающие несамопроизвольно, т.е. с затратой работы извне. Примером самопроизвольного процесса является расширение газа в пустоту. Другой пример: самопроизвольная передача теплоты от более нагретого тела к менее нагретому. Обратные процессы и в том, и в другом примерах самопроизвольно не будут протекать.

Сущность второго закона термодинамики заключается в том, что в нем с помощью новой термодинамической функции состояния системы, зная которую в начальном и конечном состояниях, можно ответить, является данный процесс самопроизвольным или не является. Такой термодинамической функцией состояния является энтропия S . Самопроизвольные процессы в изолированной системе характеризуются возрастанием энтропии. В открытых системах возможность протекания самопроизвольного процесса определяется другими функциями состояния системы – энергией Гельмгольца (F) и энергией Гиббса (G).

Второй закон термодинамики как фундаментальный закон природы не имеет теоретического обоснования. Другая его особенность такова, что он носит статистический характер и не применим к системам с малым числом молекул. Например, если число

молекул в системе невелико (допустим, 4 молекулы), то возможен самопроизвольный процесс, когда они соберутся в одной части сосуда, то есть произойдет самопроизвольное сжатие. Тогда, как в системе из большого числа молекул, имеет место равномерное распределение по объему. Таким образом, второй закон термодинамики носит вероятностный характер.

Цикл Карно. В начале XIX века механиков и инженеров интересовал коэффициент полезного действия (КПД) тепловых машин. Основным научным трудом в данной области является работа Никола Сади Карно (франц.) «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Очевидно, что в тепловых машинах определенное количество вещества, называемого рабочим телом, совершает циклическую последовательность процессов, периодически возвращаясь в исходное состояние. Таким путем достигается превращение теплоты в работу.

Цикл Карно – это абстрактная тепловая машина, рабочим телом которой является идеальный газ (рис. 1.4).

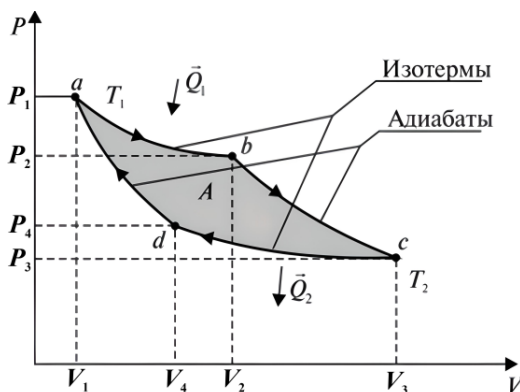


Рисунок 1.4 – Цикл Карно

Цикл Карно представляет собой обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат:

I стадия: 1 моль газа объема V_1 и температуры T_1 получает от некоего теплоотдачаика количество теплоты Q_1 и за счет этой теплоты расширяется до V_2 . Работа против внешних сил при этом равна

$$W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.38)$$

II стадия: цилиндр изолируется от теплоотдатчика, и газ адиабатически ($Q = const, \delta Q = 0$) расширяется до V_3 , его давление падает, температура понижается до T_2 и при этом совершается работа W_2 за счет уменьшения внутренней энергии. Работа адиабатического процесса:

$$W_2 = C_V(T_1 - T_2) \quad (1.39)$$

при условии, что $C_V = const$.

III стадия: цилиндр приводится в соприкосновение с холодильником, который холоднее цилиндра с газом, отдает ему некоторое количество теплоты Q_2 , за счет чего цилиндр сжимается изотермически. Работа

$$W_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (1.40)$$

При этом выполняется условие, что $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_2}{V_1}$. Количество теплоты Q_2 отдается теплоприемнику.

IV стадия: система возвращается в исходное состояние, при этом происходит адиабатическое сжатие, а температура газа поднимается до T_1 .

$$W_4 = C_V(T_2 - T_1). \quad (1.41)$$

Просуммируем работу цикла:

$$W = \sum W_i = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.42)$$

Система вернулась в исходное состояние, т.е. внутренняя энергия изменилась, но совершена работа. За счет чего? Работа совершена за счет теплоты Q_1 , поглощенной системой от источника теплоты (нагреватель с температурой T_1). Однако только часть

теплоты превращена в работу. Другая её часть Q_2 передана газом внешней среде (некоторому телу с постоянной температурой T_2 – холодильнику).

Карно доказал, что КПД тепловой машине равен:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.43)$$

Уравнение (1.43) – это лемма Карно, значение которой заключается в том, что из нее вытекает II закон термодинамики и понятие энтропии S . В отличие от энергии энтропия выражает свойства статистического набора молекул (частиц), а не отдельных. II закон термодинамики не может быть доказан теоретически и принимается как постулат. Есть несколько формулировок II закона термодинамики в виде постулатов.

1. Постулат Клаузиуса: Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

2. Постулат Томсона: Единственным результатом любой совокупности процессов не может быть полное превращение теплоты в работу без передачи части тепла теплоприемнику (холодильнику).

Фактически постулат Томсона говорит о том, что невозможно при $T = const$ поглотить теплоту из окружающей среды и превратить ее в работу, если нет передачи части тепла теплоприемнику.

3. Вечный двигатель второго рода невозможен, т.е. невозможно создать машину, которая бы изотермически поглощала теплоту из окружающей среды и превращало ее в работу.

Существует несколько способов получения математической формы записи II закона термодинамики и введения новой функции состояния – энтропии S . Наиболее понятным и простым способом является использование леммы Карно (уравнение 1.43). Известно, что работа равновесного (обратимого) процесса всегда больше, чем неравновесного ($W_{\text{неравн}} < W_{\text{равн}}$). Поэтому в общем случае вместо (1.43) можно записать:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.44)$$

В (1.44) знак равенства относится к равновесному процессу, а знак $<$ к необратимому неравновесному процессу. Проведем преобразования:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.45)$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Big| \cdot \frac{Q_1}{T_2}$$

$$-\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0 \quad (1.46)$$

Слева стоит алгебраическая сумма теплот, деленных на температуру, при которой совершалась передача теплоты. Величина Q/T носит название приведенной теплоты. Уравнение (1.46) свидетельствует о том, что алгебраическая сумма приведенных теплот цикла Карно равна нулю, или

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0. \quad (1.47)$$

Любой другой цикл можно заменить суммой бесконечно большого числа элементарных циклов Карно. Тогда вместо (1.47) можно записать:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.48)$$

Из математики известно, что если интеграл по циклу равен нулю, то подынтегральное выражение есть полный дифференциал функции состояния, которую называют энтропией S .

В равновесном процессе:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.49)$$

В неравновесном процессе:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.50)$$

Уравнение (1.50) - это запись II закона термодинамики в дифференциальном виде. Для конечных процессов:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.51)$$

Если один и тот же процесс провести в одном случае обратимо и равновесно, а в другом - необратимо и неравновесно, то в

обоих случаях ΔS одинаково, так как энтропия – функция состояния. Однако расчет по уравнению (1.51) со знаком равенства можно делать только для равновесных и обратимых процессов. Для необратимых процессов расчет проводят, заменив неравновесный процесс суммой нескольких равновесных процессов.

Энтропия – это мера беспорядка системы. Все самопроизвольные процессы в изолированной системе идут с повышением беспорядка системы и, соответственно, с повышением энтропии. Если в изолированной системе протекает самопроизвольный необратимый процесс, то энтропия системы возрастает. Если в изолированной системе протекает равновесный обратимый процесс, то энтропия системы остается постоянной.

Для расчета изменения энтропии в обратимых равновесных процессах надо проинтегрировать выражение (1.51). Только три типа термодинамических процессов можно осуществить обратимо: фазовые переходы, нагревание/охлаждение вещества и расширение/сжатие идеального газа.

1. *Фазовый переход 1-го рода при нормальной температуре этого перехода (плавление, испарение и т.д.).*

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{1}{T_{\text{ф.п.}}} \int_1^2 \delta Q_{\text{ф.п.}} = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (1.52)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового перехода в расчете на 1 моль вещества. Часто используют удельные теплоты фазовых переходов $\lambda_{\text{ф.п.}}$ (Дж/г): $\Delta H_{\text{ф.п.}} = \lambda_{\text{ф.п.}} \cdot M$.

В точка фазовых переходов энтропия изменяется скачком, причем $S_{\text{пар}} > S_{\text{ж}}, S_{\text{ж}} > S_{\text{т}}$.

2. *Нагревание/охлаждение вещества.*

При нагревании тела энтропия всегда возрастает, что согласуется с представлениями и о большей неупорядоченности движения молекул при более высокой температуре. Если нагревание проводится при $P = \text{const}$, то

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (1.53)$$

При $C_p = const$ получаем

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.54)$$

Если C_p изменяется с ростом температуры, то в уравнении перед интегрированием надо подставить эмпирическое уравнение вида $C_p = a + bT + cT^2 + \dots$ и т.д.

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + \dots) dT}{T}. \quad (1.55)$$

Если в пределах температур от T_1 до T_2 вещество претерпевает фазовые превращения, то

$$S_2 - S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,кр}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + n \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p,ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,пар}}{T} dT. \quad (1.56)$$

Если интегрирование проводится при постоянном объеме (изохорный процесс), то вместо C_p используется теплоемкость C_v :

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T}. \quad (1.57)$$

3. Изотермическое расширение/сжатие идеального газа.

Энтропия идеального газа увеличивается при увеличении объема (уменьшении давления). Подобную зависимость можно объяснить увеличением свободы движения молекул при увеличении объема сосуда. При изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия остается постоянной, поэтому

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dU + PdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PdV}{T} = n \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{VT} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= nR \ln \frac{P_1}{P_2}. \end{aligned} \quad (1.58)$$

4. Расширение идеального газа с одновременным изменением температуры.

Изменение энтропии можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dU + PdV}{T} = \int_1^2 \frac{nC_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{nRdV}{V} =$$

$$= nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Подставляя $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$ и $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$, получаем

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (1.60)$$

5. Смешение идеальных газов.

Если привести в соприкосновение два газа, находящихся при одинаковом давлении и температуре, то они будут самопроизвольно диффундировать друг в друга, пока газовая фаза не станет макроскопически однородной. Поскольку между молекулами идеальных газов нет взаимодействия, при смешении энергия не изменится, и температура остается постоянной. Смешение происходит самопроизвольно только за счет возрастания энтропии на величину ΔS . Это изменение энтропии равно изменению, которое произошло бы, если бы каждому газу была представлена возможность изотермически расширяться от его начального объема до конечного объема смеси ($V_1 + V_2$).

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (1.61)$$

Мольные доли X_1 и X_2 двух идеальных газов выражаются равенствами:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}; \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}. \quad (1.62)$$

Поэтому

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) > 0. \quad (1.63)$$

Энтропия смешения всегда положительна.

6. Изменение энтропии химической реакции.

Расчет изменения энтропии химической реакции при температуре 298 К проводят по уравнению:

$$\Delta_r S_{298} = \sum \nu_i S_{i,\text{кон}}^0 - \sum \nu_i S_{i,\text{исх}}^0. \quad (1.64)$$

Значения абсолютных значений энтропий веществ и соединений S_i^0 представлены в справочнике.

Если необходимо рассчитать изменение энтропии при температуре T , то следует использовать уравнение:

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (1.65)$$

где ΔC_p рассчитывается как $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$ из справочных данных теплоемкости веществ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения.

б. Изменение энтропии для необратимых переходов.

Рассчитывать энтропию можно только для обратимых процессов. Поэтому для расчетов S необратимый процесс заменяется совокупностью обратимых процессов, приведенные теплоты которых далее интегрируются.

Рассмотрим, например, замерзание 1 моля переохлажденной воды при -10°C . Этот процесс является необратимым, протекающим с достаточно большой скоростью. Мысленно его можно провести обратимо в три стадии:

$$\begin{aligned} 1) H_2O_{\text{ж}}(-10^\circ\text{C}) &\rightarrow H_2O_{\text{ж}}(0^\circ\text{C}); \Delta S_1 = \int_{-10}^0 \frac{C_{\text{ж}} dT}{T}; \\ 2) H_2O_{\text{ж}}(0^\circ\text{C}) &\rightarrow H_2O_{\text{ТВ}}(0^\circ\text{C}); \Delta S_2 = \frac{-\Delta H_{\text{пл}}}{273}; \\ 3) H_2O_{\text{ТВ}}(0^\circ\text{C}) &\rightarrow H_2O_{\text{ж}}(-10^\circ\text{C}); \Delta S_3 = \int_{0}^{-10} \frac{C_{\text{ТВ}} dT}{T}; \end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Расчеты показывают, что $\Delta S = -20,541$ Дж/моль·К. Уменьшение энтропии соответствует увеличению структурной упорядоченности при замерзании воды. Несмотря на то, что процесс замерзания переохлажденной воды происходит самопроизвольно, знак изменения энтропии поучается отрицательным ($\Delta S < 0$), т.к. рассматривается не изолированная система.

Чтобы показать, что энтропия изолированной системы возрастает, если в системе происходит самопроизвольный процесс, надо

рассчитать изменение общей энтропии изолированной системы, включающей переохлажденную воду и окружающую среду:
 $\Delta S_{\text{изол}} = \Delta S_{\text{воды}} + \Delta S_{\text{окр.среды}}$

Рассмотрим переохлажденную воду при -10°C , находящуюся в контакте с окружающей средой такой же температуры. При затвердевании воды при -10°C выделяется количество теплоты, которое можно рассчитать по формуле Кирхгофа:

$$\Delta H_{263} = \Delta H_{273} + \int_{273}^{263} (C_{\text{тв}} - C_{\text{ж}}) dT = 5619,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

$$\text{Следовательно, } \Delta S_{\text{окр.среды}} = \frac{5619,1}{263} = 21,353 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \text{ К } (\Delta S_{\text{изол.}} > 0).$$

Таким образом, при протекании данного самопроизвольного процесса общая энтропия изолированной системы возрастает.

1.4.1. Примеры решения задач

Пример 1.10. Вычислите изменения энтропии при нагревании 5 моль O_2 от 288 до 323 К, если процесс протекает: а) при постоянном объеме; б) при постоянном давлении. Считайте кислород идеальным газом.

Решение.

В обратимом процессе при переходе из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется по уравнению

$$\Delta S = n \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad C_v(\text{O}_2) = \frac{5}{2}R; \quad C_p(\text{O}_2) = \frac{7}{2}R.$$

а) Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном объеме определяют по уравнению

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_v}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = n \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{323}{288} = 11,9 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

б) Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном давлении определяют по уравнению

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = n \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{323}{288} = 16,68 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Ответ: а) $\Delta S = 11,9 \text{ Дж/К}$; б) $\Delta S = 16,68 \text{ Дж/К}$.

Пример 1.11. Бром кипит при 334,7 К. Удельная теплота испарения ($\lambda_{\text{исп.}}$) при этой температуре 182,8 Дж/г. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 100 г брома.

Решение.

Изменение энтропии фазового перехода находим по формуле

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{\lambda_{\text{исп.}} \cdot m}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{182,8 \cdot 100}{334,7} = 54,616 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Ответ: $\Delta S = 54,616$ Дж/К.

Пример 1.12. Определить изменение энтропии при превращении 3 г воды в пар при изменении температуры от 0 до 170°C и давлении в $1,013 \cdot 10^5$ Па, если удельная теплота парообразования воды $\lambda = 2,255$ кДж/г, молярная теплоемкость пара при постоянном давлении $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3}T$ Дж/(моль·К), $C_{p(\text{жидкой воды})} = 75,30$ Дж/(моль·К). Считать приближенно теплоемкость жидкой воды постоянной.

Решение:

Данный процесс состоит из трех стадий:

- 1) нагревания жидкой воды от 0 до 100°C;
- 2) перехода жидкой воды в пар при 100°C;
- 3) нагревания водяного пара от 100 до 170°C.

1. Изменение энтропии в стадии 1 рассчитывается по формуле

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{3}{18} \cdot 75,30 \cdot \ln \frac{373}{273} = 3,92 \text{ Дж/К}.$$

2. Изменение энтропии в стадии 2 определяется по формуле

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{n \Delta H}{T} = \frac{m \lambda}{T} = \frac{3 \cdot 2,255 \cdot 10^3}{373} = 18,14 \text{ Дж/К}.$$

3. Изменение энтропии в стадии 3 рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT) dT}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{a dT}{T} + n \int_{T_1}^{T_2} \frac{bT dT}{T} = \frac{m}{M} \cdot a \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \\ &+ \frac{m}{M} \cdot b \cdot (T_2 - T_1) = \frac{3}{18} \cdot 30,13 \cdot \ln \frac{443}{373} + \frac{3}{18} \cdot 11,3 \cdot 10^3 \cdot (443 - 373) = \\ &= 0,99 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Общий прирост энтропии составит

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 3,92 + 18,14 + 0,99 = 23,05 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = 23,05 \text{ Дж/К.}$

1.4.2. Задачи для самостоятельного решения

1.112. Вычислить изменение энтропии при нагревании 16 кг O_2 от 273 до 373 К: 1) при постоянном объеме; 2) при постоянном давлении. Считать кислород идеальным газом.

1.113. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 58,82 кг V_2O_3 от 298 до 700 К, теплоемкость V_2O_3 $C_{p, \text{моль}}^{\circ} = 36,5525 + 106,345 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

1.114. Нарисовать график зависимости стандартной энтропии воды от температуры в интервале от 0 до 400 К.

1.115. Бромбензол кипит при 429,8 К, его теплота парообразования при этой температуре $241,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$. Рассчитать изменение энтропии при испарении 10 кг бромбензола.

1.116. Под давлением $19,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$ нагревают $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ аргона до тех пор, пока объем его не увеличится до $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Каково изменение энтропии, если начальная температура 373 К?

1.117. Вычислить изменение энтропии при охлаждении 12 г кислорода от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от $1,01 \cdot 10^5$ до $60,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если $C_{p, \text{моль}}^{\circ} = 32,9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

1.118. Рассчитать изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при $T_1 = 353 \text{ К}$ с 10 кг воды при $T_2 = 290 \text{ К}$. Теплоемкость воды считать постоянной и равной $4,2 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$.

1.119. Рассчитать общее возрастание энтропии при смешении $100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ кислорода с $400 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ азота при 280 К и $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $V = \text{const}$.

1.120. Определить изменение энтропии при смешении 1 моля аргона, взятого при температуре 293 К давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$, с 2 молями азота, находящегося при температуре 323 К и давлении

$1,0133 \cdot 10^5$ Па. Давление смеси равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Принять аргон и азот идеальными газами, а теплоемкость каждого газа – величиной, постоянной в указанном интервале температур и равной для азота $C_V = 20,935$ Дж/(моль·К), для аргона $C_V = 12,561$ Дж/(моль·К).

1.121. Определить 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).

1.122. Молярная теплоемкость газообразного вещества выражается уравнением $C_p = 17,518 + 60,69 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К). Стандартная энтропия его при 298 К равна 167,73 Дж/(моль·К). Определить энтропию $1 \cdot 10^{-3}$ м³ вещества при 800 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па.

1.123. Рассчитать энтропию этилового спирта в парах при 351 К и $5,05 \cdot 10^3$ Па, полагая $\Delta H = 40\,950$ Дж/моль. Зависимость молярной теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_p = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3} T - 108,6 \cdot 10^{-6} T^2 + 21,9 T^3.$$

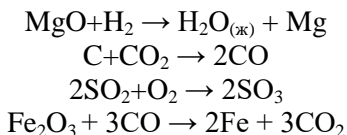
1.124. Смешаны $2 \cdot 10^{-3}$ м³ гелия и $2 \cdot 10^{-3}$ м³ аргона при 300 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па; после изотермического смешения полученная газовая смесь нагрета до 600 К при постоянном объеме. Вычислить общее возрастание энтропии, учитывая, что $C_V = 12,6$ Дж/(моль·К) и не зависит от температуры.

1.125. Найти изменение энтропии при изотермическом ($T = 353,2$ К) сжатии паров бензола от $P_1 = 4,0532 \cdot 10^4$ Па до $P_2 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па с последующими конденсацией и охлаждением жидкого бензола до $T = 333,2$ К, если $\Delta H_{нар} = 30877,92$ Дж/моль и $(C_p)_{C_6H_6} = 1,80$ Дж/(г·К). Пары бензола считать идеальным газом. Расчет провести на 1 моль бензола.

1.125. Стандартная энтропия золота при 25°C: $S_{298} = 47,40$ Дж/(К·моль). При нагревании до 484°C энтропия золота увеличивает-

ся 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.

1.126. Определить стандартное изменение энтропии при 298 К для следующих реакций:



Для решения воспользоваться данными справочника.

1.127. С помощью справочных данных рассчитать абсолютную энтропию 1 моль хлорида серебра при 870 К.

1.128. Вычислить мольную энтропию пара н-гексана при 25 °С и 1 атм, если энтропия жидкого н-гексана при этих условиях равна 71,1 кал/(моль·К), а зависимость давления от температуры для жидкого гексана представлена следующим уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = 7,158 - \frac{1323}{240,4 + T}.$$

1.129. Как изменится энтропия моля CO_2 при 27°С, если он сначала сжат адиабатически от 1 до 10 атм, а затем изобарически расширен до двукратного объема. $C_p = 10,8$ кал/(моль·К), $C_p/C_v = 1,265$.

1.130. В термически изолированный сосуд с 5 кг воды при +30°С добавляется 1 кг снега при -10°С. На сколько изменится энтропия, когда система придет в равновесие? $\lambda_{\text{пл}} = 79,67$ кал/г, $C_{\text{лед}} = 0,482$ кал/(г·К), $C_{\text{воды}} = 1$ кал/(г·К).

1.131. Найти изменение энтропии превращения 2 молей льда, взятых при 0°С и атмосферном давлении в пар при 200°С и 3 атм, если $\lambda_{\text{пл}} = 80$ кал/г, $\lambda_{\text{исп}} = 540$ кал/г, $C_{p \text{ пар}} = 0,447$ кал/(г·К).

1.132. Определить энтропию смеси, образующейся в процессе смешения 1 л CO_2 с 3 л N_2 при 25°С и 1 атм, если стандартные энтропии чистых газов равны: $S^\circ(\text{CO}_2) = 51,77$ кал/(моль·К), $S^\circ(\text{N}_2) = 45,77$ кал/(моль·К).

1.133. Как изменится энтропия моля аргона при 27°C , если он сначала сжат адиабатически от 1 до 100 атм, а затем изобарически до $1/2$ объема. Дать схему процесса на P - V диаграмме. C_p (аргона) = $5 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

1.134. В одном из сосудов одинакового объема 3 м^3 находится 28 кг азота, а в другом 32 кг кислорода при одной и той же температуре. Вычислить изменение энтропии в результате диффузии. Газы идеальные.

1.135. Найти изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденной воды при $t = -5^\circ\text{C}$ и сравнить ее с соотношением $\frac{\Delta H_{268}}{268}$ при температуре 268 К. Самопроизволен ли этот процесс? Объяснить! При этом следует учесть, что $\Delta H_{\text{зам},268} = -1437 \text{ кал}/\text{моль}$, $C_{p,\text{ж}} = 1,0 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{K})$, $C_{p,\text{лед}} = 0,5 \text{ кал}/(\text{г}\cdot\text{K})$.

1.5. Термодинамические потенциалы.

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах (открытая система) или при постоянном объеме и температуре, например, в автоклавах (закрытая система). В этих случаях выяснение возможных направлений процессов на основании изменения энтропии связано с трудностями, заключающимися в том, что для сохранения условия $U, V = \text{const}$ необходимо включить в систему часть окружающей среды и рассматривать изменение энтропии окружающей среды.

Для преодоления этого затруднения необходимо ввести новые критерии для определения возможности самопроизвольного протекания процесса. Такими величинами выступают энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F .

Энергия Гельмгольца F ($V = \text{const}, T = \text{const}$).

В закрытых системах без переноса массы фундаментальное уравнение Гиббса представляет собой обобщенную запись первого и второго законов термодинамики:

$$dU = TdS - \delta W_{max}, \quad (1.66)$$

δW_{max} – элементарная полная работа обратимого процесса; она максимальна.

Выразим из (1.66) работу и проинтегрируем при $T=const$:

$$W_{max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (1.67)$$

Выражение в скобках в (1.67) является функцией состояния системы. Введем обозначение

$$F = U - TS \quad (1.68)$$

Отсюда

$$W_{max} = F_1 - F_2 = -\Delta F. \quad (1.69)$$

Уравнение (1.69) показывает, что полная работа обратимого и изотермического процесса равна убыли энергии Гельмгольца с обратным знаком.

Произведение TS называется связанной энергией – это та часть внутренней энергии $U = F + TS$, которая не может быть превращена в работу.

Для нахождения полного дифференциала функции F продифференцируем уравнение (1.68) и учтем, что полная работа $\delta W_{max} = PdV + \delta W'_{max}$, а $dU = TdS - PdV - \delta W'_{max}$:

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - \delta W' - TdS - SdT. \quad (1.70)$$

или

$$dF = -SdT - PdV - \delta W'. \quad (1.71)$$

Известно, что $\delta W'_{обр} > \delta W'_{необр}$.

Поэтому в общем случае

$$dF \leq -SdT - PdV - \delta W'_{max}. \quad (1.72)$$

При $T, V=const$

$$(\partial F)_{T,V} \leq -\delta W'_{max}. \quad (1.73)$$

Уравнение (1.73) показывает, что при $T, V=const$ убыль энергии Гельмгольца равна максимально полезной работе, а в необратимых процессах эта убыль меньше, чем максимальная полезная работа. При отсутствии полезной работы $\delta W' = 0$:

$$(\partial F)_{T,V} \leq 0. \quad (1.74)$$

Из выражения (1.74) следует, что величина F уменьшается при необратимых (самопроизвольных) процессах и остается постоянной при равновесных обратимых процессах.

Энергия Гиббса G ($P=\text{const}$, $T=\text{const}$).

Так как $\delta W_{max} = PdV + \delta W'_{max}$, то из уравнения (1.66) следует, что

$$\delta W'_{max} = TdS - dU - PdV, \quad (1.75)$$

Проинтегрируем (1.75) при $P, T=\text{const}$

$$\begin{aligned} W'_{max} &= T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) = \\ &= (U_1 + PV_1 - TS_1) - (U_2 + PV_2 - TS_2), \end{aligned} \quad (1.76)$$

Выражение в скобках уравнения (1.76) является функцией состояния, поэтому можно записать, что

$$G = U + PV - TS = H - TS. \quad (1.77)$$

$$W'_{max} = G_1 - G_2 = -\Delta G. \quad (1.78)$$

Уравнение (1.78) показывает, что максимальная полезная работа обратимого процесса при $P, T=\text{const}$ равна убыли энергии Гиббса с обратным знаком.

Дифференцируем уравнение (1.77) с учетом выражения для dU , получим:

$$(dG)_{T,P} \leq -SdT + VdP - \delta W'_{max}. \quad (1.79)$$

При $P, T=\text{const}$

$$(dG)_{T,P} \leq -\delta W'_{max}. \quad (1.80)$$

Выражение (1.80) показывает, что при $P, T=\text{const}$ в обратимом процессе убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе, а в необратимом процессе эта убыль меньше, чем максимально полезная работа.

При отсутствии полезной работы $\delta W' = 0$:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (1.81)$$

Выражение (1.81) показывает, что при постоянстве давления и температуры величина G уменьшается в необратимых (самопроизвольных) процессах и остается постоянной в равновесных обратимых процессах.

Характеристические функции и термодинамические потенциалы.

Пять термодинамических функций U , H , F , G и S являются характеристическими функциями. Функция в термодинамике на-

зывается характеристической, если ее значения, а также значения ее различных производных достаточны для полного термодинамического описания системы, то есть для нахождения численного значения любого параметра. Все они связаны между собой.

Четыре функции (U , H , F , G) относят к термодинамическим потенциалам. Термодинамические потенциалы – это величины, которые имеют размерность энергии и стремятся к *min* в самопроизвольных процессах. Полные дифференциалы термодинамических потенциалов связаны с изменением их естественных переменных:

$$dU \leq TdS - PdV - \delta W' \quad (1.82)$$

$$dH \leq TdS + VdP - \delta W' \quad (1.83)$$

$$dF \leq -SdT - PdV - \delta W' \quad (1.84)$$

$$dG \leq -SdT + VdP - \delta W' \quad (1.85)$$

При постоянстве своих естественных переменных убыль всех термодинамических потенциалов равна полезной работе и может служить критерием направленности процесса:

$$(\partial U)_{S,V} \leq -\delta W'_{max} \quad (1.86)$$

$$(\partial H)_{S,P} \leq -\delta W'_{max} \quad (1.87)$$

$$(\partial F)_{V,T} \leq -\delta W'_{max} \quad (1.88)$$

$$(\partial G)_{P,T} \leq -\delta W'_{max} \quad (1.89)$$

При $\delta W' = 0$ неравенства (1.82)-(1.85) упрощаются, а неравенства (1.86) – (1.89) переходят в вид:

$$(\partial U)_{S,V} \leq 0 \quad (1.90)$$

$$(\partial H)_{S,P} \leq 0 \quad (1.91)$$

$$(\partial F)_{V,T} \leq 0 \quad (1.92)$$

$$(\partial G)_{P,T} \leq 0 \quad (1.93)$$

Таким образом, в самопроизвольных процессах имеет место убыль термодинамических потенциалов. Когда возможность совершения работы исчерпаны, то термодинамические потенциалы имеют минимальные значения при данных условиях. И только

энтропия возрастает в самопроизвольных процессах и достигает максимального значения в изолированных системах.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Одну и ту же реакцию можно провести как идеально равновесно (например, в гальваническом элементе при бесконечно малой скорости процесса), так и крайне неравновесно, например, в виде взрыва. В первом случае мы получим максимально возможную полезную работу химической реакции $\delta W' = \Delta G$, сопровождающуюся выделением небольшого количества теплоты $Q_{\text{равн}} = T\Delta S$. Во втором случае никакой полезной работы системой не совершается; при этом выделяется большое количество теплоты $Q_{\text{неравн}} = \Delta H$.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца позволяет сопоставить эти величины W'_{max} , ΔH , $Q_{\text{неравн}}$ изотермических реакций и процессов. Действительно, т.к. при $T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ и при } P = \text{const} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1.94)$$

$$\text{то } \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P. \quad (1.95)$$

Уравнение (1.96) называется уравнением Гиббса-Гельмгольца или уравнением максимальной работы. Оно показывает, что в обратимых процессах только часть полной энергии $H = G + TS$ может переходить в полезную работу ($\Delta G = -W'_{\text{max}}$), другая часть полной энергии $T\Delta S$, называемая связанной энергией, не дает работу и переходит только в теплоту ($Q_{\text{равн}}$), которая бесполезно рассеивается в окружающую среду при совершении работы W'_{max} . Величина $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$ представляет собой температурный коэффициент работы, взятый с обратным знаком.

Для процессов, протекающих в изохорно-изотермических условиях, уравнение Гиббса-Гельмгольца устанавливает связь между полной работой равновесного процесса ($\Delta F = -W'_{\text{max}}$) изменением внутренней энергии ΔU и $Q_{\text{равн}} = T\Delta S$.

$$\Delta F = \Delta U + T\Delta S \quad (1.96)$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V. \quad (1.97)$$

1.5.1. Примеры решения задач

Пример 1.13. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса при 25°C для реакции гидрирования бензола по стандартным значениям изменений энтальпий образования и абсолютных энтропий химических соединений.

Решение.

Реакция гидрирования бензола $C_6H_6(г) + 3H_2(г) = C_6H_{12}(ж)$.
Изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

где $\Delta H_T^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,кон}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f,исх}^0$

и $\Delta S_T^0 = \sum \nu_i S_{кон}^0 - \sum \nu_i S_{исх}^0$.

Из справочника находим $\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0 :

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$	$S_{298}^0 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$
$C_6H_6(г)$	82,93	269,20
$H_2(г)$	0	130,52
$C_6H_{12}(ж)$	-156,23	204,35

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(C_6H_{12}) - \Delta H_{f,298}^0(C_6H_6) - 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(H_2)$$

$$= -156,23 - 82,93 = -239,16 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(C_6H_{12}) - S_{298}^0(C_6H_6) - 3 \cdot S_{298}^0(H_2)$$

$$= 204,35 - 269,20 - 3 \cdot 130,52 = -456,41 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -239,16 - 298 \cdot (-456,41 \cdot 10^{-3}) =$$

$$= -103,15 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta H_{298}^0 = -239,16 \text{ кДж}$, $\Delta S_{298}^0 = -456,41 \text{ Дж/К}$, $\Delta G_{298}^0 = -103,15 \text{ кДж}$.

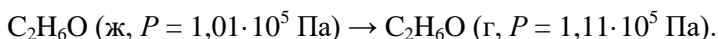
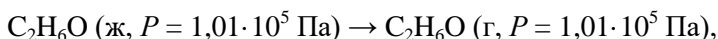
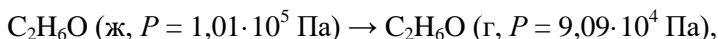
1.5.2. Задачи для самостоятельного решения

1.136. При 268,2 К давление насыщенного пара твердого бензола 2279,8 Па, а над переохлажденным жидким бензолом 2639,7 Па. Вычислить изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моля переохлажденного бензола при указанной температуре.

1.137. Вычислить изменение энергии Гиббса при сжатии $0,7 \cdot 10^{-2}$ кг N_2 при 300 К и давлении от $5,05 \cdot 10^4$ до $3,031 \cdot 10^5$ Па (считать азот идеальным газом).

1.138. Вычислить ΔG° для одного моль аммиака в процессе изобарического нагревания от 298 до 400 К при стандартном давлении. Считать, что $C_p = \text{const}$, $S^\circ = \text{const}$.

1.139. Рассчитать ΔG , если температура кипения 351 К (пары спирта считать идеальным газом) для процессов:



Какие выводы можно сделать о направлении процессов на основании полученных результатов?

1.140. При 298 К энтропия ромбической серы равна 32,04 Дж/(моль·К), а энтропия моноклинной серы равна 32,68 Дж/(моль·К). Теплоты сгорания соответственно равны -297 948 и -298 246 Дж/моль. Рассчитать ΔG для реакции $S_{(\text{ромб})} = S_{(\text{мон})}$. Пренебречь в первом приближении различием плотностей ромбической и моноклинной серы. Какой вывод можно сделать из полученного результата?

1.141. Вычислить W , Q , ΔU , ΔS , ΔF , ΔG для изотермического сжатия 1 моля идеального одноатомного газа при 773 К и давлениях от $5,06 \cdot 10^3$ до $1,01 \cdot 10^4$ Па.

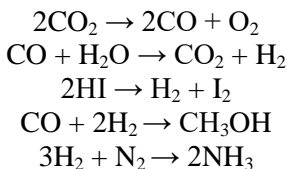
1.142. В изолированной системе при 273,16 К 1 моль газа обратимо и изотермически расширяется от $1,01 \cdot 10^7$ до $1,01 \cdot 10^6$ Па. Вычислить значения W , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG (считать газ идеальным): 1) для газа и для всей изолированной системы в целом; 2) при свободном расширении газа (расширение в вакууме необратимо), для газа и для всей изолированной системы в целом. Результаты расчета представить в виде таблицы.

1.143. 1 моль воды переходит в пар при постоянной температуре 373 К и при нормальном атмосферном давлении. Удельная теплота испарения воды 2255,2 Дж/г. Рассчитать W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG этого равновесного процесса.

1.144. При 298,2 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па молярная энтропия алмаза равна 2,457, а графита 5,73 Дж/К. Теплота сгорания алмаза 387,9, а графита 382 кДж/моль. Плотности алмаза и графита соответственно равны $3,513 \cdot 10^3$ и $2,26 \cdot 10^3$ кг/м³. Рассчитать ΔH° перехода алмаза в графит при 298,2 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па. Какая форма – графит или алмаз – является стабильной при этих условиях? Может ли быть получена другая стабильная форма при повышении давления? Если да, то каким должно быть давление?

1.145. Определить стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции $\text{ZnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$. Величины ΔH°_{298} и ΔS°_{298} найти по справочнику.

1.146. Вычислить ΔG°_{700} для следующих реакций:



Величины ΔH°_{298} , S°_{298} и $C_p = f(T)$ найти по справочнику.

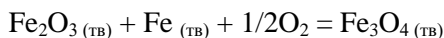
1.147. Рассчитать стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца при 700°C для химической реакции $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$. Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре и стандартных состояниях реагентов? Теплоемкости веществ считать постоянными.

1.148. Показать, будет ли взаимодействовать водород с кислородом при 180 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па.

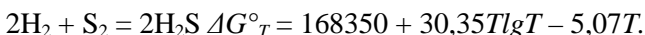
1.149. Благоприятствует ли протеканию реакции $\text{Ag} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{AgCl}$ повышение температуры? (путем расчета

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S^\circ).$$

1.150. Сделать вывод о направлении следующих реакций ($T = 298\text{K}$):



1.151. Для реакции



Вычислить из этих данных ΔS°_{298} и сопоставить с данными справочника.

1.152. Вывести зависимость Δ

G° от T для реакции $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$. Значения ΔG°_{298} и ΔH°_{298} и зависимости $C_p = f(T)$ найти по справочнику.

1.153. Один моль идеального газа расширяется обратимо и изотермически при 25°C от 1 до 0,1 атм. Чему равно изменение изобарного потенциала? Чему было бы равно изменение изобарного потенциала, если бы процесс протекал необратимо?

1.154. Рассчитать ΔG°_{400} для реакции $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$, если $\Delta G^\circ_{298} = -16,496$ кДж/(моль·К). Недостающие данные взять в справочнике и принять, что $\Delta S^\circ = \text{const}$.

1.155. Определить изменение U , H , S , F , G и конечные V и T при адиабатическом расширении до 1 атм 1 л O_2 , взятого при 298,2 К и 5 атм. $C_p = 20,63$ Дж/(моль·К), $S^\circ_{298} = 206$ Дж/(моль·К).

1.156. Определить изменение U , H , S , F , G и конечные V и T при адиабатическом расширении 1 л O_2 до 1 атм, если газ находится при 298,2 К и 5 атм. Мольная теплоемкость O_2 при $P = \text{const}$ $C_p = 7$ кал/(моль·К), мольная энтропия $S^\circ = 49,03$ кал/(моль·К).

1.156. Один моль воды переходит в пар при постоянной температуре 373 К и при стандартном давлении. Удельная теплота испарения 2255,2 Дж/г. Рассчитать работу, а также изменения внутренней энергии, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца для этого равновесного процесса.

1.157. При температуре 25°C переход арагонита в кальцит сопровождается изменением объема $\Delta V = 2,75 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$ и изменением

$\Delta G = -190 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$. При каком давлении арагонит будет устойчивой фазой?

1.158. Теплота плавления льда при 0°C равна $79,7$ кал/г, $C_{P_{\text{вода}}} = 1,0$, $C_{P_{\text{лед}}} = 0,48$ кал/(К·г). Найти ΔG , ΔH и ΔS перехода 1 моля переохлажденной воды в лед при -5°C . Доказать, что процесс самопроизвольный.

1.159. При сжигании $2,3$ кг этилового спирта в калориметрической бомбе, помещенной в калориметр с водой, температура воды повысилась на $5,72^{\circ}\text{C}$. Измерения проводили при 25°C . Суммарная теплоемкость воды и калориметрической бомбы равна 12 кДж/град. Вычислить: а) молярную теплоту сгорания этилового спирта при постоянном объеме; в) молярную теплоту сгорания этилового спирта при постоянном давлении (вода и спирт находятся в жидком состоянии; газы считать идеальными).

1.160. При 298 К стандартные энтальпия и энергия Гиббса сгорания сахарозы -5645 кДж/моль и -5797 кДж/моль соответственно. Оцените количество полезной работы, которое можно получить при повышении температуры до температуры крови (37°C).

1.161. На какую высоту, преодолевая силу тяжести, можно было бы (теоретически) поднять автомобиль весом 2800 фунтов, израсходовав один галлон бензина, если принять, что температура цилиндра двигателя равна 200 К, а температура выхлопа 1200 К.

($\rho_{\text{бензина}} = 0,8 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, 1 фунт = $453,6$ г, 1 фут = $30,48$ см, 1 л = $0,2642$ галлона). Теплота сгорания бензина равна 11200 кал/ч.

1.162. Вычислить, на какую высоту мог бы взобраться человек весом 70 кг, если бы теплоту сгорания одной унции шоколада

(150 ккал) можно было полностью превратить в работу вертикального перемещения.

1.163. Какое количество работы совершает человек весом 75 кг, взбираясь на памятник Вашингтону высотой 555 футов (1 фут = 0,3048 м)? Сколько килокалорий необходимо для этого получить с пищей, если принять, что в механическую работу мышц может быть превращено 25% энергии, выделяющейся при окислении пищи в организме?

1.164. На сколько градусов поднимется температура 10 л воды за 1 час работы электрического нагревателя мощностью 500 Вт, если потерь теплоты нет? $C_p = 1 \text{ кал}/(\text{К}\cdot\text{г})$, плотность воды $1 \text{ г}/\text{см}^3$ независимо от температуры.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

2.1. Общая характеристика растворов.

Коллигативные свойства растворов

Раствором называется гомогенная часть многокомпонентной системы, состав которой в известных пределах может непрерывно и произвольно меняться. Двумя основными признаками истинных растворов являются гомогенность и переменность состава.

В простейших газовых смесях, а также в идеальных и предельно разбавленных растворах взаимодействия между молекулами изменяются настолько слабо, что свойства раствора зависят только от концентрации растворенного вещества. Поэтому важнейшей характеристикой раствора является его концентрация.

В термодинамике растворов концентрация чаще всего выражается мольной долей x_i или моляльностью m_i , так как обе концентрации не зависят от температуры в отличие от употребляемой в аналитической химии молярности C_i .

Мольная доля – это отношение числа молей данного компонента к сумме чисел молей всех компонентов:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (2.1)$$

Моляльностью называется количество растворенного вещества (компонент 2), приходящееся на 1000 г растворителя (компонент 1):

$$m_2 = \frac{g_2/M_2}{g_1} \cdot 1000 = \frac{n_2}{g_1} \cdot 1000, \quad (2.2)$$

где g_1 – масса растворителя, г; g_2 – масса растворенного вещества с молекулярной массой M_2 .

Молярность раствора C_2 – это количество молей растворенного вещества (компонент 2), приходящегося на 1 литр раствора (моль/л):

$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{р-ра}}} \quad (2.3)$$

В конце XIX века Рауль, Вант-Гофф и Аррениус установили, что такие свойства разбавленных растворов нелетучих веществ, как понижение давления пара растворителя, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление зависят только от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы. Перечисленные свойства растворов, не зависящие от природы растворенного вещества, называются коллигативными.

Этим закономерностям подчиняются только сильно разбавленные растворы с мольной долей растворенного вещества $x_i < 0,005$, а также идеальные растворы, в которых сила взаимного притяжения между молекулами обоих компонентов примерно одинакова и они близки по составу и строению молекул.

Понижение давление пара растворителя.

Для разбавленных растворов давление насыщенного пара растворителя P_1 над раствором ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем P_1^0 (рис. 2.1):

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2, \quad (2.4)$$

В уравнении (2.4) слева стоит величина, которая называется относительным понижением давления насыщенного пара.

Относительное понижение давление насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (закон Рауля).

Отклонения от закона Рауля наблюдаются при повышении концентрации раствора. Систематические отклонения от закона Рауля при любых концентрациях обнаруживают водные растворы электролитов, свойства которых будут рассмотрены ниже.

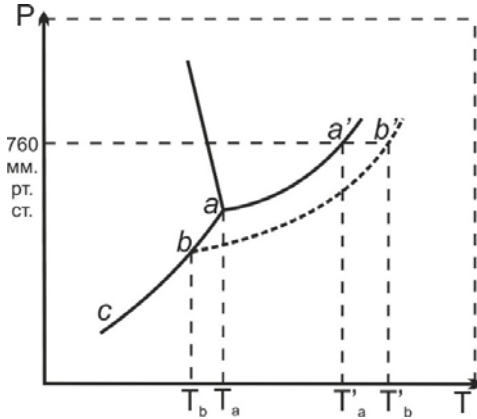


Рисунок 2.1 – Фрагмент диаграммы состояния воды:
 aa' – давление насыщенного пара чистой воды,
 bb' – давление пара воды над раствором

Температура кипения разбавленных растворов.

Любая жидкость – чистая или раствор – кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара ее становится равным внешнему давлению. В соответствии с законом Рауля давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. Поэтому раствор всегда кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель (см. рисунок). Повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}} = T_{b'} - T_{a'}$ тем больше, чем выше концентрация раствора. Следует отметить, что $T_{b'}$ является лишь температурой начала кипения раствора. Как только раствор начинает терять растворитель, концентрация раствора и его температура кипения увеличиваются.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m_2, \quad (2.5)$$

где величина $E = \frac{RT_0^2}{\lambda \cdot 1000}$ – эбулиоскопическая постоянная растворителя, m_2 – моляльность растворенного вещества, λ – удельная теп-

лота испарения растворителя, T_0 - теплота кипения чистого растворителя. Численное значение E не зависит от природы растворенного вещества.

Понижение температуры замерзания раствора.

На рис. 2.1 кривая abc – зависимость давления пара над чистым твердым растворителем. Чистая жидкость начинает замерзать тогда, когда давление пара над жидкой фазой становится равным давлению пара над твердой фазой.

Кривые aa' и abc пересекаются в точке a , которой соответствует температура замерзания чистого растворителя T_a .

Рассмотрим процесс кристаллизации разбавленного раствора, при затвердевании которого не образуется твердых растворов, а вначале выделяется только чистый растворитель. Так как давление пара над жидким раствором понижено по сравнению с чистым жидким растворителем, то линии давления пара над жидкостью и над твердым растворителем пересекутся в точке, в которой температура начала кристаллизации раствора T_b . Термодинамическим путем можно показать, что понижение температуры начала кристаллизации раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m_2, \text{ где } K = \frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{пл}} \cdot 1000}, \quad (2.6)$$

где K – криоскопическая константа, зависящая только от свойства растворителя, $\lambda_{\text{пл}}$ - удельная теплота плавления растворителя.

Уравнение (2.6) дает возможность определить молекулярную массу растворенного вещества M_2 по понижению точки затвердевания $\Delta T_{\text{зам}}$ раствора этого вещества, содержащего g_2 грамм его в 1000 г раствора.

Осмотическое давление разбавленных растворов.

Самопроизвольный переход растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной, называется осмосом.

Зависимость осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов от концентрации и температуры выражается уравнением Вант-Гоффа

$$\pi = C_2RT, \quad (2.7)$$

где C_2 – концентрация, моль/л; R – газовая постоянная

Коллигативные свойства растворов электролитов

Если растворенное вещество распадается в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается, причем ион влияет на коллигативные свойства раствора, так же как и недиссоциированная молекула. Поэтому при расчете осмотического давления, понижения температуры кристаллизации, повышении температуры кипения, понижения давления пара в растворе электролита необходимо вводить дополнительный множитель, вносящий поправку на фактически имеющиеся в растворе число частиц. Этот множитель называется коэффициентом Вант-Гоффа и обозначается буквой i .

$$i = \frac{\pi_{\text{набл}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам.набл.}}}{\Delta T_{\text{зам.теор.}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип.набл.}}}{\Delta T_{\text{кип.теор.}}} = \frac{(P^0 - P)_{\text{набл}}}{(P^0 - P)_{\text{теор}}} CRT, \quad (2.8)$$

Здесь $\pi_{\text{теор}}$, $\Delta T_{\text{зам.теор.}}$, $\Delta T_{\text{кип.теор.}}$, $(P^0 - P)_{\text{теор}}$ – коллигативные свойства раствора, рассчитанные для недиссоциирующих веществ той же молярности.

Изотонический коэффициент i показывает отношение общего числа частиц к числу частиц до диссоциации:

$$i = \frac{\text{общее число частиц в растворе}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

Если v – число ионов, образовавшихся из одной молекулы, C – концентрация растворенного вещества, то в растворе образуется Cav ионов и остается $C(1-a)$ недиссоциированных молекул. Общее число частиц в растворе электролита равно

$$C(1 - \alpha) + C\alpha v = C[1 + \alpha(v-1)].$$

Тогда

$$i = \frac{C[1 + \alpha(v - 1)]}{C} = 1 + \alpha(v - 1). \quad (2.9)$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}. \quad (2.10)$$

Чем больше концентрация, тем меньше величина изотонического коэффициента i , как для сильных электролитов, так и слабых электролитов. Для слабых электролитов это связано с уменьшением α при повышении концентрации. Так как для сильных электролитов всегда $\alpha = 1$, то уменьшение i связано с электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов в растворах большой концентрации, в результате чего ионы уже не имеют полной свободы движения и не могут рассматриваться как индивидуальные частицы.

2.1.1. Примеры решения задач

Пример 2.1. Вычислить молярную массу мочевины, если водный раствор, содержащий 0,3680 г мочевины в 200 см³, при 20°C имеет осмотическое давление 74630 Па.

Решение.

Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов вычисляется по формуле $\pi = C_2RT$, где C_2 – молярная концентрация растворенного вещества, моль/м³. Раствор содержит 0,3680/М молей мочевины в 200 см³ раствора ($200 \cdot 10^{-6}$ м³). Следовательно, в 1 м³ раствора содержится

$$\frac{0,3680}{M} \cdot 200 \cdot 10^{-6} = \frac{1840}{M} \text{ моль мочевины } c = \left(\frac{1840}{M}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right).$$

При $T = (273,15 + 20) = 293,15$ К осмотическое давление

$$74630 = \frac{1840}{M} \cdot 8,31 \cdot 293,15.$$

Отсюда $M = 60,06$ г/моль.

Ответ: $M = 60,06$ г/моль.

Пример 2.2. Давление пара чистого ацетона при 20°C равно 23940 Па. Давление пара раствора камфоры в ацетоне, содержащем 5 г камфоры на 200 г ацетона при той же температуре, равно 23710 Па. Определить молярную массу камфоры.

Решение.

Для разбавленных растворов неэлектролитов для растворителя справедлив закон Рауля, записанный в виде

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2, \text{ где } X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

$n_2 = g_2/M_2$, M_2 - молярная масса камфоры, $n_1 = 200/58$, где 58 - молярная масса ацетона. Учитывая, что $P_1^0 = 23940$ Па, $P_1 = 23710$ Па, получим

$$\frac{23940 - 23710}{23940} = \frac{5 M_2}{5 M_2 + 200/58},$$

откуда $M_2 = 151$ г/моль.

Ответ: $M_2 = 151$ г/моль.

Пример 2.3. Константа Генри CO_2 в воде при 25°C равна 10^6 мм рт. ст. Рассчитать растворимость (в мольных долях и в моль/л) CO_2 в воде при 25°C и парциальном давлении этого газа, равном 1 атм.

Решение.

Закон Генри для растворимости газа (компонент 2) в жидкости можно записать в виде

$$P_2 = K_2 X_2,$$

где K_2 - константа Генри, имеющая размерность давления, P_2 - парциальное давление газа над раствором, X_2 - его мольная доля в растворе.

Рассчитаем мольную долю CO_2 в воде:

$$X_2 = \frac{P_2}{K_2} = \frac{760}{10^6} = 7,6 \cdot 10^{-4}.$$

Мольная доля $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$, где n_1 - число молей растворителя (воды) в разбавленном растворе.

Если взять 1000 г разбавленного раствора CO_2 в воде, то

$n_1 \approx \frac{1000}{18} \approx 55,5$ моль воды. Тогда $n_2 = 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 55,5 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль. Приблизительно такое количество молей CO_2 находится в 1000 г водного раствора (в 1 л раствора) с плотностью $\rho \approx 1$ г/см³, т.е. $c_2 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Более точный расчет молярной концентрации c_2 проводят с использованием X_2 , ρ и значений M_r растворителя и растворенного вещества.

Пример 2.4. При какой температуре будет замерзать водный раствор этанола с концентрацией 10% (масс.)? Криоскопическая постоянная воды $K_{H_2O} = 1,86$.

Решение.

Для разбавленного раствора неэлектролита понижение температуры замерзания раствора

$$\Delta T = T_0 - T = K \cdot m_2,$$

где T_0 , T – температура замерзания чистого растворителя и раствора соответственно, K – криоскопическая постоянная растворителя, m_2 – моляльность растворенного вещества:

$$m_2 = \frac{(g_2/M_2)1000}{g_1},$$

g_1 , g_2 – массы растворителя и растворенного вещества, M_2 – молярная масса растворенного вещества.

Рассчитаем моляльность указанного раствора:

$$m_2 = \frac{(10/46) \cdot 1000}{90} = 2,41 \text{ моль на } 1000 \text{ г растворителя.}$$

Рассчитаем понижение температуры замерзания раствора $\Delta T = 1,86 \cdot 2,41 = 4,48$ °С. Следовательно, водный раствор этанола 10%-ной концентрации замерзает при температуре

$$T = T_0 - \Delta T = 0 - 4,48^0 = -4,48^0 \text{ °С.}$$

Ответ: $T = -4,48^0 \text{ °С.}$

Пример 2.5. Определить температуру кипения раствора КОН, содержащего в 100 г воды 10 г КОН. Кажущаяся степень диссоциации КОН в растворе равна 60%. Эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,516.

Решение.

Повышение температуры кипения разбавленного раствора неэлектролита определяется по формуле

$$\Delta T = T_0 - T = E \cdot m_2 ,$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя.

Для растворов электролитов

$$\Delta T = i E m_2 ,$$

Рассчитаем моляльность раствора:

$$m_2 = \frac{(14/56) \cdot 1000}{100} = 2,5 \text{ моль/кг.}$$

Рассчитаем изотонический коэффициент:

$$i = 1 + 0,6 \cdot (2-1) = 1,6$$

Рассчитаем повышение точки кипения раствора:

$$T = T_0 + \Delta T = 100 + 1,6 \cdot 2,5 \cdot 0,516 = 102,064^\circ\text{C.}$$

Ответ: $T = 102,064^\circ\text{C.}$

2.1.2. Задачи для самостоятельного решения

2.1. Давление пара воды при 313 К равно 7375,4 Па. Вычислить при данной температуре давление пара раствора, содержащего $0,9206 \cdot 10^{-2}$ кг глицерина в 0,360 кг воды.

2.2. Вычислить давление пара эфира над 3%-ным раствором анилина в этиловом эфире $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 293 К. Давление пара эфира при этой температуре равно $5,89 \cdot 10^4$ Па.

2.3. Давление пара серного эфира при 293 К равно $0,589 \cdot 10^5$ Па, а давление пара раствора, содержащего 0,0061 кг бензойной кислоты в 0,05 кг эфира при той же температуре равно $0,548 \cdot 10^5$ Па. Рассчитать молекулярную массу бензойной кислоты в эфире и относительную ошибку опыта в процентах по сравнению с величиной, приведенной в справочных таблицах.

2.4. Водный 7,5%-ный раствор хлорида кальция кипит при нормальном атмосферном давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и 374 К. Вычис-

лить коэффициент i . Давление пара воды при 374 К равно $1,05 \cdot 10^5$ Па.

2.5. Определить процентную концентрацию водного раствора глицерина, если давление пара этого раствора равно давлению пара раствора, содержащего 8,9 г нитрата натрия в 1 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации соли в указанном растворе воды равна 64,9%.

2.6. Давление пара раствора, содержащего $2,21 \cdot 10^{-3}$ кг CaCl_2 и 0,1 кг воды при 293 К, равно 2319,8 Па. Вычислить кажущуюся молекулярную массу и кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 .

2.7. В 0,1 кг эфира ($M = 74$ г/моль) содержится 0,01 кг нелетучего вещества. Давление пара этого раствора равно 426 мм рт. ст. при 293 К, а давление пара чистого эфира при 293 К – 442 мм рт. ст. Рассчитать молярную массу растворенного вещества.

2.8. В 1 кг воды растворено 0,0684 кг сахара ($M = 342$ г/моль). Вычислить давление пара этого раствора при 373 К. Рассчитать температуру кипения его, если теплота испарения воды при температуре кипения равна $2256,7 \cdot 10^3$ Дж/кг.

2.9. Температура кипения бензола 353,36 К. Его молярная теплота испарения при температуре кипения 30795 Дж/моль. Определить эбулиоскопическую константу бензола.

2.10. Температура кипения чистого CS_2 319,2 К. Раствор, содержащий $0,217 \cdot 10^{-3}$ кг серы и $1,918 \cdot 10^{-2}$ кг CS_2 , кипит при 319,305 К. $E(\text{CS}_2) = 2,37^\circ$. Определить количество атомов, которое содержится в молекуле серы, растворенной в сероуглероде.

2.11. В 10,6 г раствора салициловой кислоты в этаноле содержится 0,401 г кислоты. Этот раствор кипит при температуре на $0,32^\circ$ выше чистого спирта. Удельная теплота испарения этанола 906 Дж/г. Определить молекулярную массу салициловой кислоты и сравнить с теоретической.

2.12. Чистая вода кипит при 373,2 К и атмосферном давлении. Определить температуру кипения раствора, содержащего $3,291 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида кальция в 0,1 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации CaCl_2 в указанном растворе 68%. Эбулиоскопическая константа для воды $0,516^\circ$.

2.13. Определить кажущую степень диссоциации HIO_3 в растворе, содержащем 0,506 г HIO_3 в 22,489 г этилового спирта. Раствор кипит при 351,624 К, чистый этанол кипит при 351,46 К. Молярное повышение температуры кипения спирта $1,19^\circ$.

2.14. Температура замерзания чистого бензола 278,5 К, а температура замерзания раствора, содержащего 0,2242 г камфоры в 30,55 г бензола, 278,254 К. Молярное понижение температуры кристаллизации бензола $5,16^\circ$. Определить молекулярную массу камфоры.

2.15. К очень слабым водным растворам для предотвращения замерзания в зимнее время обычно прибавляют глицерин. Допустив, что закон Рауля применим к растворам с такой концентрацией, вычислить количество глицерина, которое должно быть прибавлено, чтобы раствор, содержащий 0,1 кг воды, не замерзал до 268,16 К.

2.16. Раствор, содержащий $1,632 \cdot 10^{-3}$ кг трихлоруксусной кислоты в 0,1 кг бензола, кристаллизуется при температуре на $0,350^\circ$ ниже, чем чистый бензол. Определить, происходит ли диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени. Молярное понижение температуры кристаллизации бензола равно $5,16^\circ$.

2.17. Температура плавления фенола 314 К. Раствор, содержащий 0,77 г ацетанилида ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$)N в 12,54 г фенола, кристаллизуется при 310,25 К. Вычислить криоскопическую константу для фенола и теплоту плавления (Дж/кг) фенола, если молекулярная

масса ацетанилида, растворенного в феноле, соответствует его формуле.

2.18. Определить концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изоосмотичен с раствором, содержащим $0,5 \cdot 10^3$ моль/м³ CaCl₂, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 65,4%.

2.19. Давление пара раствора тростникового сахара в 1 кг воды составляет 98,88% от давления чистой воды при той же температуре. Вычислить температуру кипения и осмотическое давление этого раствора при 373 К; плотность раствора $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

2.20. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего 7,308 г хлорида натрия в 250 г воды, если при 291 К осмотическое давление этого раствора $2,1077 \cdot 10^6$ Па, плотность $1 \cdot 10^3$ кг/м³, удельная теплота плавления $333,48 \cdot 10^3$ Дж/кг.

2.21. Температура замерзания разбавленного водного раствора тростникового сахара 272,171 К. Давление пара чистой воды при этой же температуре 568,6 Па, а теплота плавления льда 6029 Дж/моль. Вычислить давление пара раствора.

2.22. Рассчитать концентрацию водного раствора вещества в молях на 1 кг воды и температуру кипения, если при 373,58 К давление его пара $1,0109 \cdot 10^5$ Па. Молярная теплота испарения воды 40193 Дж/моль. $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0264 \cdot 10^5$ Па при 373,58 К.

2.23. Давление пара воды при 20°C 2338,5 Па, а давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, 2295,8 Па. Определить осмотическое давление раствора при 40°C, если его плотность при этой температуре $1,01$ г/см³ и молярная масса растворенного вещества 60 г/моль.

2.24. Температура замерзания раствора, содержащего 2,6152 г эфира этиленгликоля в 100 г воды, ниже температуры замерзания воды на 0,5535°. Определить молекулярную массу эфира, если теплота плавления воды 6013 Дж/моль.

2.25. 75 г вещества растворено в 1000 г воды. Плотность этого раствора при 25°C равна 1,02 г/см³, а осмотическое давление 2,1 атм. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества.

2.26. Вычислить давление пара 5%-ного (по массе) раствора сахара C₁₂H₂₂O₁₁ в воде при 100°C и процентное содержание глицерина в водном растворе, давление пара которого равно давлению пара 5%-ного (по массе) раствора сахара. Считать, что 5%-ный (по массе) раствор сахара подчиняется законам предельно разбавленных растворов.

2.27. При растворении 0,6 г некоторого вещества неэлектролита в 25 г воды температура кипения раствора повышается на 0,204°C. При растворении 0,3 г этого же вещества в 20 г бензола температура кипения раствора повышается на 0,668°C. Определить эбулиоскопическую постоянную бензола, если эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,512°.

2.28. Техническая уксусная кислота замерзает при 16,4°C. Температура замерзания чистой уксусной кислоты 16,7°C, ее криоскопическая константа равна 3,9°. Определить молярную долю примесей в технической уксусной кислоте.

2.29. При 25°C давление паров воды равно 3166 Па, а давление паров раствора глицерина – 3156 Па. Вычислить осмотическое давление этого раствора при 37°C. Плотность раствора 1,0017 г/см³.

2.30. Кровь замерзает при -0,56°C. Чему равна эффективная моляльная концентрация растворенного вещества в сыворотке? Чему равно осмотическое давление в сыворотке крови при $t = 37^\circ\text{C}$?

2.31. Рассчитать минимальную осмотическую работу, совершаемую почками для выделения мочевины при 36,6°C, если концентрация мочевины в плазме 0,005 моль/л, а в моче 0,333 моль/л.

2.32. Давление пара воды при 25°C составляет 23,756 мм рт. ст. Рассчитать давление пара растворов, содержащих на 1000 г воды:

а) 6,01 г мочевины;

б) 9,4 г фенола;

в) 6,01 г мочевины + 9,4 г фенола при отсутствии химического взаимодействия между этими веществами;

г) 6,01 г мочевины + 9,4 г фенола, если образуется устойчивое соединение между фенолом и мочевиной при мольном соотношении 1 : 1.

2.2. Термодинамические свойства растворов.

Химический потенциал. Парциальные мольные величины

Важнейшими величинами, определяющими термодинамические свойства растворов, являются *парциальные мольные величины*. Парциальная мольная величина – это частная производная от любой экстенсивной переменной (Z) по количеству данного i -го компонента (в молях) при постоянном давлении, температуре и числах молей остальных компонентов системы. Она отражает изменение экстенсивного свойства раствора (V, U, H, F, G, S) при изменении количества i -го компонента на величину dn_i при постоянных P, T и числе моль других компонентов:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)} \quad (2.11)$$

Общее (интегральное) значение свойства Z выражается суммой вкладов всех компонентов:

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i \quad (2.12)$$

Следует указать на то, что парциальная мольная энергия Гиббса i -го компонента тождественна химическому потенциалу:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)} \quad (2.13)$$

Идеальному поведению соответствует следующее выражение для химических потенциалов компонентов раствора:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (2.14)$$

где μ_i° – химический потенциал компонента в стандартном состоянии, x_i – мольная доля компонента в растворе.

В идеальных растворах для всех компонентов раствора выполняется закон Рауля раствора во всем интервале состава:

$$P_1 = P_1^0 \cdot x_1, \quad P_2 = P_2^0 \cdot x_2 \quad (2.15)$$

В реальных предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества выполняется закон Генри:

$$P_2 = K_H \cdot x_2 \quad (2.16)$$

где K_H – константа Генри.

В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля. В реальных растворах наблюдаются различные отклонения от закона Рауля.

Для описания свойств реальных растворов вводится понятие активности, аналогичное понятию летучести для реальных газов. Активность a_i – это величина, зависящая от разности химических потенциалов этого вещества в растворе (μ_i) и в стандартном состоянии (μ_i°) при одинаковых P , T . В случае, если раствор содержит два жидких компонента применяется симметричная система отсчета стандартного состояния, при которой и для растворителя (компонент 1) и для растворенного вещества (компонент 2) стандартные состояния одинаковы – это «чистые» индивидуальные жидкости. При таком подходе постулируется:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (2.17)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i. \quad (2.18)$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ}. \quad (2.19)$$

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i \cdot P_i^0}. \quad (2.20)$$

где P_i – давление i -го компонента над раствором, P_i° – давление насыщенного пара чистого i -го вещества при заданной температуре T . Здесь γ_i рациональный (раулевский) коэффициент активности при симметричной системе отсчета: $\gamma_i \rightarrow 1$ и $a_i = 1$, причем $i=1,2$.

2.2.1. Примеры решения задач

Пример 2.6. Плотность 50%-го (по массе) водного раствора этанола при 25°C равна 0,914 г/мл. Рассчитайте парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен 17,4 мл/моль.

Решение.

Найдем мольные доли компонентов раствора. Для этого допустим, что масса раствора 100 г, тогда

$$n(H_2O) = \frac{50}{18} = 2,78 \text{ моль,}$$

$$n(C_2H_5OH) = \frac{50}{46} = 1,087 \text{ моль.}$$

Объем раствора:

$$V = \frac{100}{0,914} = 109,4 \text{ мл.}$$

Объем раствора равен:

$V = n(H_2O) \cdot \bar{V}(H_2O) + n(C_2H_5OH) \cdot \bar{V}(C_2H_5OH)$, откуда выражаем парциальный мольный объем этанола:

$$\bar{V}(C_2H_5OH) = \frac{V - n(H_2O) \cdot \bar{V}(H_2O)}{n(C_2H_5OH)} = \frac{109,4 - 2,78 \cdot 17,4}{1,087} = 56,1 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}.$$

Ответ: $\bar{V}(C_2H_5OH) = 56,1 \text{ мл/моль}$

Пример 2.7. Зависимость общего объема водного раствора хлорида натрия от состава может быть аппроксимирована выражением $V(\text{см}^3) = 55,51 \cdot V_m(H_2O) + 16,4m_{NaCl} + 2,5m_{NaCl}^2 - 1,2m_{NaCl}^3$, где $V_m(H_2O)$ – мольный объем воды, m – моляльность раствора. Рассчитайте парциальный мольный объем соли в растворе, содержащем 3 моль NaCl на 1 кг воды.

Решение.

Парциальный мольный объем соли рассчитываем по формуле (2.10).

$$\bar{V}_{NaCl}(\text{см}^3) = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,n_{H_2O}} = 16,4 + 5m_{NaCl} - 3,6m_{NaCl}^2.$$

Моляльность раствора, содержащего 3 моль соли на 1 кг воды, равна 3 моль · кг⁻¹. Соответственно:

$$\bar{V}_{NaCl}(\text{см}^3) = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,n_{H_2O}} = 16,4 + 5 \cdot 3 - 3,6 \cdot 3^2 = -1,0 (\text{см}^3/\text{моль})$$

Ответ: $\bar{V}_{NaCl}(\text{см}^3) = -1,0 (\text{см}^3/\text{моль})$

Пример 2.8. Константа Генри CO₂ в воде при 25°C равна 10⁶ мм рт. ст. Рассчитать растворимость (в мольных долях и в моль/л) CO₂ в воде при 25°C и парциальном давлении этого газа, равном 1 атм.

Решение.

Закон Генри для растворимости газа (компонент 2) в жидкости можно записать в виде

$$P_2 = K_{\Gamma} x_2,$$

где K_{Γ} – константа Генри, имеющая размерность давления, P_2 – парциальное давление газа над раствором, x_2 – его мольная доля в растворе.

Рассчитаем мольную долю CO₂ в воде:

$$x_2 = \frac{P_2}{K_{\Gamma}} = \frac{760}{10^6} = 7,6 \cdot 10^{-4}.$$

Мольная доля $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$, где n_1 – число молей растворителя (воды) в разбавленном растворе.

Если взять 1000 г разбавленного раствора CO₂ в воде, то $n_1 \approx \frac{1000}{18} \approx 55,5$ моль воды. Тогда $n_2 = 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 55,5 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль. Приблизительно такое количество молей CO₂ находится в 1000 г водного раствора (в 1 л раствора) с плотностью $\rho \approx 1$ г/см³, т. е. $c_2 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Более точный расчет молярной концентрации c_2 проводят с использованием x_2 , ρ и значений M_r растворителя и растворенного вещества.

2.2.2. Задачи для самостоятельного решения

2.33. Определить молярный объем раствора, если в 20%-ом растворе метилового спирта парциальные молярные объемы воды и спирта равны 18 и 37,8 см³/моль соответственно.

2.34. Определить парциальный молярный объем метилового спирта (СН₃ОН), если плотность 60%-го водного раствора спирта при 293 К равна 0,8946 г/см³, парциальный молярный объем воды в этом растворе 16,8 см³/моль.

2.35. Определить парциальный молярный объем нитрата аммония в водном растворе, если парциальный молярный объем воды равен 17,98 см³, объем раствора 93,87 см³, концентрация 16 г соли в 100 г раствора.

2.36. Зависимость объема раствора хлорида натрия от количества молей соли n_2 , растворенной в 1000 г воды, выражается уравнением

$$V = 1000 + 16,4n_2 + 2,5n_2^2 - 1,2n_2^3.$$

Определить парциальный молярный объем 0,5 *m* раствора NaCl (см³).

2.37. При 298 К интегральная теплота растворения некоторой кислоты в воде выражается формулой

$$\Delta H = 8,36n_1^{1/2} + 12,54n_1^{3/2} + 16,72n_1^{5/2},$$

где n_1 – число молей Н₂О на 1 моль кислоты. Оценить ΔH_2 [т.е. $(dH/dn_2)_{P,T,n_1}$] раствора, молярное содержание которого составляет 10% кислоты.

2.38. При смешении 125,4 г висмута с 9,73 г магния выделилось 16200 Дж теплоты. Определить парциальную молярную теп-

лоту растворения висмута, если парциальная молярная теплота растворения магния в этом растворе 34900 Дж/моль.

2.39. Парциальные молярные теплоты растворения кремния и марганца в растворе Si – Mn с молярным содержанием 70% Si равны -3800 и -83500 Дж/моль соответственно. Определить количество теплоты, выделяющейся при образовании 1 кг раствора этого состава.

2.40. Парциальные молярные объемы воды и этанола в растворе с мольной долей этанола 0,2 равны 17,9 и 55,0 см³/моль соответственно. Рассчитать объемы воды и этанола, необходимые для приготовления 1 л такого раствора. Плотности воды и этанола равны 0,998 и 0,789 г/см³ соответственно.

2.41. Парциальные молярные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0,4693 равны 74,166 и 80,235 см³/моль соответственно. Рассчитать объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

2.42. Общий объем раствора этанола, содержащего 1 кг воды при 25°C, описывается выражением

$$V(\text{см}^3) = 1002,93 + 54,6664m - 0,36394m^2 + 0,028256m^3,$$

где m – моляльность раствора. Вычислить парциальные молярные объемы воды и этанола в растворе, состоящем из 1 кг воды и 0,5 кг этанола.

2.43. Парциальная молярная энтропия растворения серебра в твердых растворах Au – Ag зависит от состава и описывается уравнением $\Delta \bar{S}_{Ag} = -R \ln x_{Ag} - 5,03x_{Au}^2$ (Дж/(моль·К)). Вывести зависимость ΔS^m от состава и вычислить ΔS^m для 75%-ного раствора золота.

2.44. Рассчитать изменение парциальной молярной энтальпии уксусной кислоты, если при смешении 79,4 г уксусной кислоты и 20,6 г воды выделяется 805 Дж теплоты. Изменение парциальной

молярной энтальпии воды в этом растворе составляет $-133,9$ Дж/моль.

2.45. Через $2,5 \cdot 10^{-3}$ м³ воды продувают воздух при 283 К и $P = 10$ атм. Определить концентрации азота и кислорода в воде по достижении равновесия (моль/л). Коэффициенты Генри при 283 К равны: для азота $677,14 \cdot 10^7$ Па, для кислорода $331,44 \cdot 10^7$ Па.

2.46. Коэффициент Генри для кислорода в воде при температурах $273,2$ и $282,2$ К равен $0,04889$ и $0,03802$ атм⁻¹ соответственно. Вычислить энтальпию растворенного кислорода в воде.

2.47. Пользуясь константами Генри ($K_{N_2} = 6,51 \cdot 10^7$ мм рт. ст., $K_{O_2} = 3,3 \cdot 10^7$ мм рт. ст., 25°C) рассчитать содержание (масс. %) кислорода и азота, растворенных в воде.

2.48. Константы Генри для кислорода и азота при растворении их в воде при 0°C равны соответственно $1,91 \cdot 10^7$ и $4,09 \cdot 10^7$ мм рт. ст. Рассчитать понижение точки замерзания воды, вызванное растворением воздуха (80% N_2 и 20% O_2 по объему) при 1 атм. Криоскопическая постоянная для воды равна $1,86^\circ$.

2.49. Сравнить отношение молярных концентраций CO_2 и N_2 в водном растворе, если состав воздуха в об. %: азот – 80% , CO_2 – $5,6\%$. Константы Генри для азота и CO_2 соответственно равны: $6,51 \cdot 10^7$ и $1,25 \cdot 10^6$ мм рт. ст. Температура 25°C . Давлением водяного пара пренебречь.

2.50. Вычислить активность воды в растворе, если давление водяных паров над ним $0,9333 \cdot 10^5$ Па при 373 К.

2.51. Чему равна активность ацетона в растворе, если давление паров ацетона над раствором 94600 Па при 56°C .

2.52. При 308 К давление пара ацетона $0,459 \cdot 10^5$ Па, а давление пара хлороформа $0,391 \cdot 10^5$ Па. Над раствором с молярным содержанием 36% хлороформа парциальное давление паров ацетона $0,2677 \cdot 10^5$, а хлороформа $0,0964 \cdot 10^5$ Па. Определить активность компонентов и сравнить их с молярными долями этих веществ.

2.53. Вычислить коэффициент активности брома в растворе тетрахлорида углерода, над которым парциальное давление брома соответствует 10,27 мм рт. ст. Состав раствора (мол. доли): Br_2 – 0,0250 и CCl_4 – 0,9750. Давление пара чистого брома при той же температуре 213 мм рт. ст. За стандартное состояние брома принять чистый жидкий бром.

2.54. Определить коэффициент активности сахара в растворе, если температура замерзания 0,8 *m* водного раствора сахара 271,4К. Криоскопическая константа воды 1,86°.

2.55. Давление пара воды при 293 К 2337,8 Па. Вычислить давление пара раствора 10^{-2} кг хлорида аммония в 10^{-1} кг воды и химический потенциал воды в данном растворе, если $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0,976$, приняв, что ΔG° не зависит от температуры, а $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O})$.

2.56. Давление пара воды при 273 К равно 610,48 Па, а давление пара 10%-ного раствора NaNO_3 $P = 589,28$ Па. Определить активность и химический потенциал воды в указанном растворе.

2.57. Давление насыщенного пара брома при температуре 25°C составляет $2,8371 \cdot 10^4$ Па, а его парциальное давление над раствором с концентрацией брома 0,1 моль/1000 г воды при той же температуре – $1,7 \cdot 10^4$ Па. Найти активность и химический потенциал брома в растворе. Стандартным считать состояние чистого жидкого брома.

2.3. Растворы двух летучих жидких веществ.

Идеальные и реальные растворы. Законы Коновалова

Две жидкости при обычных условиях могут смешиваться друг с другом неограниченно или ограниченно (расслаивающиеся жидкости). Рассмотрим равновесие между жидкой и паровой фазами раствора из двух неограниченно растворимых друг в друге жидкостей (ацетон – вода, бензол – толуол и т.д.). При заданной темпе-

ратуре общее давление раствора P складывается из парциальных давлений P_A и P_B : $P = P_A + P_B$.

Знание закономерностей, которым подчиняется испарение раствора двух жидкостей, имеет теоретическое и практическое значение. На основании величин парциальных давлений паров компонентов раствора можно рассчитать изменения химических потенциалов компонентов раствора. От соотношения между составами жидкости и пара зависит возможность разделения раствора на составляющие его компоненты с помощью перегонки и ректификации. При образовании раствора каждый из двух компонентов оказывается в иных условиях, чем он был в чистом состоянии.

Идеальным называется раствор, в котором силы взаимодействия F_{A-B} между молекулами разных видов равны силам взаимодействия F_{A-A} и F_{B-B} между молекулами одного вида. Смешение таких веществ происходит без поглощения или выделения теплоты ($\Delta H=0$) и без изменения объема ($\Delta V=0$), т.е. объем полученного раствора равен сумме объемов компонентов.

Поведение идеального жидкого раствора подобно поведению идеального газового раствора. Поэтому при образовании раствора из n_1 и n_2 молей компонентов 1 и 2 изменение термодинамических функций выражается уравнениями:

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

$$\Delta G = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

$$\Delta H = 0,$$

$$\Delta U = 0,$$

$$\Delta V = 0.$$

Парциальные давления пара компонентов 1 и 2 идеального раствора связаны с концентрацией зависимостью

$$P_1 = P_1^0 \cdot x_1, \quad P_2 = P_2^0 \cdot x_2 \quad (2.22)$$

где P_1^0 , P_2^0 – давление пара над чистыми компонентами 1 и 2, x_1 , x_2 – мольные доли компонентов в растворе. Уравнение (2.22) является математическим выражением закона Рауля. Идеальный

раствор подчиняется закону Рауля во всей области концентраций от $x_i = 0$ до $x_i = 1$. Общее давление:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot x_1 + P_2^0 \cdot x_2 \quad (2.23)$$

На рис. 2.2 представлена зависимость общего и парциальных давлений пара от состава идеального раствора.

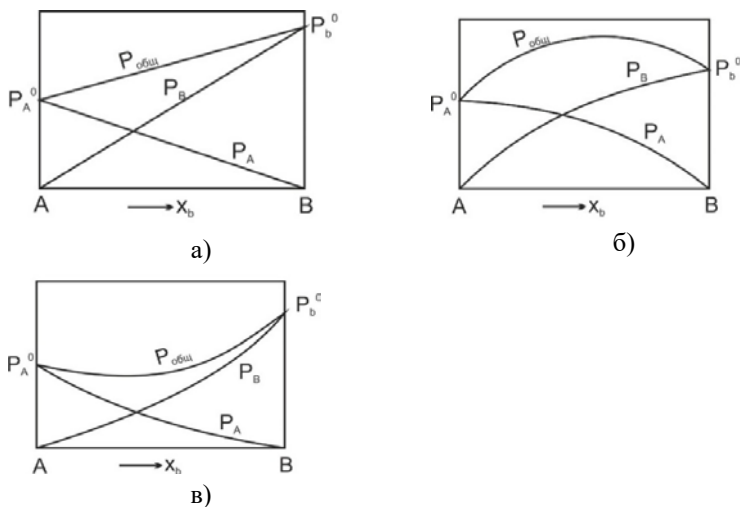


Рисунок 2.2 – Полное давление и парциальные давление идеального компонента идеального бинарного раствора (а), реального раствора с положительными отклонениями от закона Рауля (б) и с отрицательными отклонениями от закона Рауля (в)

Химические потенциалы 1 и 2 компонентов в растворе можно найти, измеряя парциальные давления пара над раствором, т.к. при равновесии химический потенциал имеет одно и то же значение и в жидкой фазе и в паре:

$$\mu_{1,p-p} = \mu_{1,пар} = \mu_1^0 + RT \ln P_1,$$

$$\mu_{2,p-p} = \mu_{2,пар} = \mu_2^0 + RT \ln P_2,$$

где μ_1^0, μ_2^0 – химические потенциалы компонентов 1 и 2 при парциальных давлениях $P_1=1$ атм, $P_2=1$ атм. В свою очередь, химические

потенциалы 1 и 2 компонентов в паре можно выразить через мольные доли x_1 и x_2 этих компонентов в растворе, используя закон Рауля $\mu_{1,пар} = \mu_1^0 + RT \ln(x_1 P_1^0) = \mu_1^0 + RT \ln P_1^0 + RT \ln x_1 = \mu_1' + RT \ln x_1$, где $\mu_1' = \mu_1^0 + RT \ln P_1^0$ – постоянная величина для данной температуры и данного общего давления.

Если компоненты раствора оказываются связанными менее интенсивно, чем в чистом состоянии ($U_{B-B} > U_{A-B} < U_{A-A}$), то образование таких растворов сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), увеличением объема ($\Delta V > 0$), причем испарение каждого из компонентов оказывается менее затрудненным, чем из чистой жидкости. Положительные отклонения часто наблюдаются для тех систем, в которых молекулы компонентов до смешения ассоциированы, а после смешения происходит распад ассоциированных молекул, что облегчает их испарение из раствора (спирты+углеводороды).

Если компоненты раствора взаимодействуют с повышенной энергией, т.е. если они оказываются связанными сильнее, чем в чистом состоянии ($F_{B-B} < F_{A-B} > F_{A-A}$), то образование такого раствора сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V < 0$) (отрицательные отклонения от закона Рауля). Испарение каждого компонента такого раствора оказывается более затрудненным, чем из чистой жидкости. Отрицательные отклонения от идеальности наблюдаются в том случае, если смешение сопровождается сольватацией, комплексообразованием, взаимодействием диполей, образование водородной связи.

Состав пара, как правило, отличается от состава раствора и вычисляется по закону Рауля-Дальтона:

$$y_1 = \frac{P_1}{P}; y_2 = \frac{P_2}{P}, \quad (2.24)$$

где y_1 и y_2 – мольные доли компонентов в газовом растворе, P – общее давление пара над раствором.

Соотношения между составом жидкой и паровой фазой определяется законами Д.П. Коновалова. Первый закон Коновалова формулируется следующим образом:

1. Пар относительно богаче тем веществом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара (или при данном давлении снижает температуру кипения).

На рис. 2.3 схематически представлены зависимость состава пара (линия $P_A^0 b P_B^0$) и давления пара от состава жидкости раствора (линия $P_A^0 a P_B^0$).

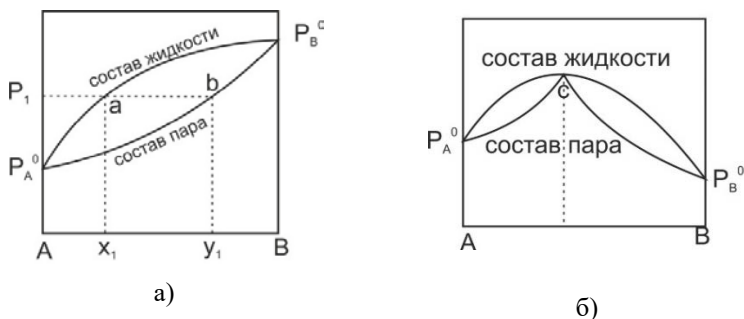


Рисунок 2.3 – Зависимость состава и давления насыщенного пара от состава раствора ($T = \text{const}$)

Рассмотрим точку ($x_1 = 0,7$, $x_2 = 0,3$). Точка a показывает, что давление насыщенного пара, соответствующее этому давлению равно P_1 , находится по точке b . Мольная доля компонентов в паре составляет $y_1 = 0,35$ и $y_2 = 0,65$. Таким образом, пар обогащен вторым компонентом. При увеличении содержания этого компонента в растворе общее давление пара над раствором увеличивается (первый закон Коновалова).

Отрезок ab называется *нодой*. Точки a и b пересечение нодой с граничными линиями являются фазовыми точками гетерогенной системы и выражают состав соответствующих фаз: точка a – состав жидкой фазы x_1 , а точка b – состав паровой фазы y_1 . Из диа-

граммы видно, что $y_1 > x_1$, т.е. пар по сравнению с раствором обогащен более летучим компонентом В.

По диаграмме состояния можно определить массы сосуществующих фаз, находящихся в равновесии. Для этого пользуются *правилом рычага: отношение количеств (масс) двух фаз, находящихся в равновесии гетерогенной двухфазной области, обратно пропорционально отношению расстояний от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы.*

В некоторых случаях, когда оба компонента очень сильно отличаются по своей химической природе, отклонения от закона Рауля выражаются особенно резко. Тогда на кривой общего давления пара появляется точка максимума (при положительных отклонениях) или минимума (при отрицательных отклонениях).

Такой же экстремум имеется и на кривой жидкости, обе кривые соприкасаются в точке экстремума (рис. 2.3 б). Экстремуму отвечает одинаковый состав жидкости и пара:

$$\frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} = 1; \frac{dP}{dx} = 0.$$

Касательная к обеим кривым в точке С горизонтальна, и, следовательно, бесконечно малое изменение состава раствора не изменяет ни состава пара, ни общего давления Р.

В точках экстремума кривых давления пара – состав (или температура кипения – состав) составы жидкости и пара совпадают (второй закон Коновалова).

Жидкие растворы, состав которых соответствует экстремумам, называются азеотропными смесями. Разделение азеотропных смесей на чистые компоненты путем перегонки невозможно.

Значительный практический интерес представляют не только изотермические ($T=\text{const}$), но и изобарические ($P=\text{const}$) диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость-пар» (рис. 2.4).

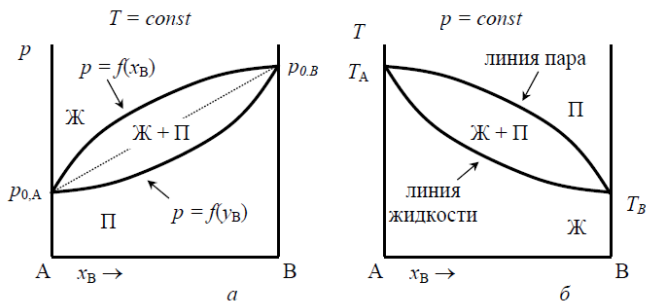


Рисунок 2.4 – Изотермическая (а) и изобарическая (б) диаграммы состояния систем «жидкость-пар» с незначительными отклонениями от закона Рауля

На рис. 2.4 показана взаимосвязь между такими диаграммами на примере систем с незначительными положительными отклонениями от закона Рауля. В приведенном примере более летучим является компонент В, насыщенное давление пара которого выше ($P_B^0 > P_A^0$), а температура кипения ниже ($T_B < T_A$), чем у компонента А.

Верхней линии на изотермической ($T = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 2.4 а) соответствует нижняя линия на изобарической ($P = \text{const}$) диаграмме состояния (рис. 2.4 б). Такая линия выражает зависимость давления насыщенного пара над раствором от состава раствора при постоянной температуре $P = f(x_B)$ или зависимость температуры кипения раствора от состава раствора при постоянном давлении $T = f(x_B)$ и называется **линией жидкости**. Нижней линии на изотермической диаграмме состояния (рис. 2.4 а) соответствует верхняя линия на изобарической диаграмме состояния (рис. 2.4 б). Такая линия выражает зависимость общего давления насыщенного пара от состава пара при постоянной температуре $P = f(y_B)$ или зависимость температуры кипения раствора от состава пара при постоянном давлении $T = f(y_B)$ и называется **линией пара**.

Как видно из рис. 2.4, б область (Ж), лежащая выше линии жидкости $P = f(x_B)$ на изотермической ($T = \text{const}$) диаграмме и ниже линии жидкости $T = f(x_B)$ на изобарической ($P = \text{const}$) диаграмме состояния соответствует случаю когда устойчивой фазой является жидкость, т.е. это область существования **жидкой гомогенной системы**. При пониженном давлении (или повышенной температуры) устойчивой фазой является пар, поэтому область (П), лежащая ниже линии пара $P = f(y_B)$ на изотермической ($T = \text{const}$) и выше линии пара $T = f(y_B)$ на изобарической ($P = \text{const}$) диаграмме состояния – это область существования **парообразной гомогенной системы**. Область на диаграмме, лежащая между линиями пара, является областью существования **гетерогенных систем**, состоящих из двух сосуществующих фаз – жидкого раствора и насыщенного пара (Ж+П).

Если смешивать две жидкости с ограниченной растворимостью, то в некотором интервале температур они будут неограниченно смешиваться друг с другом с образованием одной гомогенной фазы (раствора). В другом интервале температур система будет распадаться на две гомогенные фазы: раствор первого компонента во втором и второго компонента в первом. Система в целом гетерогенна, при неизменной температуре состав каждого из равновесных слоев остается постоянным и не зависит от количества той или иной жидкости в смеси. Температура, выше или ниже которой имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов, называется **критической температурой смешения**.

Рассмотрим **системы с верхней критической температурой смешения** (фенол – вода, анилин – вода) (рис. 2.5).

Повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей, так что при некоторой температуре достигается полная взаимная растворимость жидкостей, например при $T = 168^\circ\text{C}$ для системы вода – анилин (рис. 2.5).

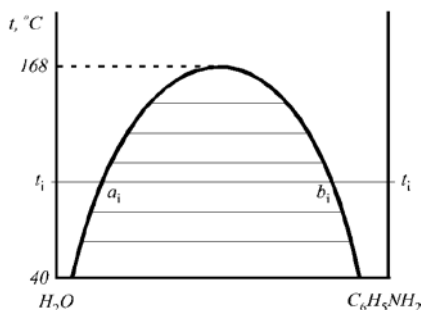


Рисунок 2.5 – Взаимная растворимость воды и анилина при разных температурах

Кривая ABC является кривой *расслоения* (*ликвации*), она разделяет области существования гетерогенных (внутри кривой) и гомогенных (вне кривой) систем. Прямая, соединяющая точки равновесных слоев (сопряженных фаз), например прямая $a_i b_i$, называется *нодой*.

Существуют системы с нижней критической температурой смешения (триэтиламин – вода, 2,4,6 – триметилпиридин – вода), а также системы одновременно с верхней и нижней критическими температурами смешения (вода – никотин)) (рис. 2.6).

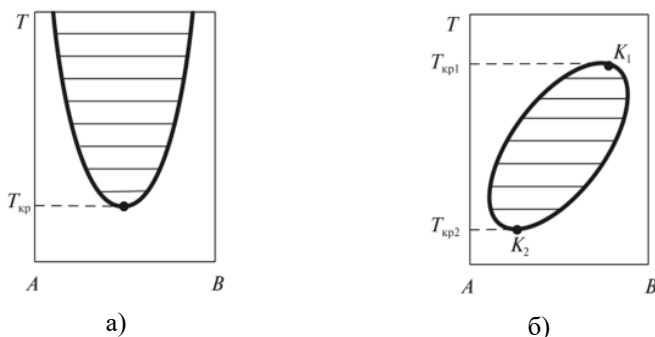


Рисунок 2.6 – Системы с нижней критической температурой смешения (а) и одновременно с нижней и верхней критическими температурами смешения (б)

Существуют двухкомпонентные жидкие системы, компоненты которых (А и В) практически полностью нерастворимы друг в друге, например, эфирные масла-вода, хлороформ-вода и т.д. В таких системах парциальное давление пара каждой из них (P_A или P_B) остается равным давлению пара в чистом состоянии, независимо от состава жидкой смеси. Общее давление пара над смесью двух взаимонерастворимых жидкостей равно сумме давлений пара над чистыми жидкостями: $P = P_A + P_B$. Смесь закипит, когда $P_A + P_B = 1$ атм. Температура кипения таких смесей постоянна и не зависит от относительного количества жидких фаз.

2.3.1. Примеры решения задач

Пример 2.9. Давление паров чистых жидкостей А и В при 323 К соответственно равны $4,666 \cdot 10^4$ и $10,132 \cdot 10^4$ Па (350 и 760 мм рт. ст.). Вычислить состав пара, равновесного с раствором, считая раствор, полученный при смешении 0,5 кмоль А и 0,7 кмоль В, идеальным.

Решение.

Если при смешении двух жидкостей образуется идеальный раствор, то закон Рауля выполняется для каждого из компонентов во всей области концентраций: $P_1 = P_1^0 \cdot x_1$ и $P_2 = P_2^0 \cdot x_2$, где P_1^0 и P_2^0 – давления паров чистых жидкостей. Состав паровой фазы вычисляется по закону Рауля-Дальтона:

$$y_1 = \frac{P_1}{P}; y_2 = \frac{P_2}{P},$$

где y_1 и y_2 – мольные доли компонентов в газовом растворе, P – общее давление пара над раствором:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2.$$

Рассчитаем состав жидкого раствора в мольных долях:

$$x_1 = 0,5 / (0,5 + 0,7) = 0,416, x_2 = 0,7 / (0,5 + 0,7) = 0,584.$$

$$\text{Отсюда } y_1 = \frac{350 \cdot 0,416}{350 \cdot 0,416 + 760 \cdot 0,584} = 0,248, y_2 = 1 - 0,248 = 0,752.$$

Проведенные расчеты показывают, что даже в случае идеальных растворов составы жидкой и паровой фазы не равны друг другу (пар обогащен более летучим компонентом).

Пример 2.10. При 308 К давление пара ацетона $0,459 \cdot 10^5$ (344,5 мм рт. ст.), а давление пара хлороформа $0,391 \cdot 10^5$ Па (293,1 мм рт. ст.). Над раствором, содержащим 36 мол. % хлороформа, парциальное давление паров ацетона $0,2677 \cdot 10^5$ (200,8 мм рт. ст.), а хлороформа $0,0964 \cdot 10^5$ Па (72,3 мм рт. ст.). Определить активность и коэффициент активности компонентов. Указать характер отклонений от закона Рауля для указанного реального раствора.

Решение.

Если паровая фаза над жидким раствором представляет собой идеальный газовый раствор, то активность i -ого компонента определяется по формуле

$$\bar{p}_i = \frac{P_i}{P_i^0},$$

где P_i^0 - давление пара над чистым i -м компонентом, причем $\alpha_i = \gamma_i \cdot x_i$, где γ_i - коэффициент активности, показывающий отклонение от закона Рауля.

Рассчитаем активность ацетона (компонент 1) и хлороформа (компонент 2):

$$\alpha_1 = \frac{0,2677 \cdot 10^5}{0,459 \cdot 10^5} = 0,58, \quad \bar{p}_1 = \frac{0,0964 \cdot 10^5}{0,391 \cdot 10^5} = 0,25.$$

Мольные доли компонентов $x_2 = 0,36$, $x_1 = 1 - 0,36 = 0,64$. Отсюда коэффициенты активности $\gamma_1 = 0,58/0,64 = 0,9$ и $\gamma_2 = 0,25/0,36 = 0,7$. Значения γ_1 и $\gamma_2 < 1$, то есть в указанном растворе наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

Пример 2.11. Давление пара воды при 98°C равно 707 мм рт. ст. Система нафталин-вода из двух несмешивающихся жидкостей кипит при 98°C под давлением 733 мм рт. ст. Рассчитать содержание нафталина в дистилляте (перегонка с водяным паром).

Решение.

Если две жидкости (1 и 2) не растворяются одна в другой, то их смесь закипает, когда сумма парциальных давлений превышает внешнее давление: $P = P_1^0 + P_2^0$ (при любом составе). Отношение мольных долей двух компонентов в паре равно отношению их парциальных давлений:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{g_1 M_2}{g_2 M_1},$$

где g_1 и g_2 – массы компонентов 1 и 2 в паре; M_1 и M_2 – их молярные массы.

Рассчитываем парциальное давление нафталина:

$$P_2^0 = 733 - 707 = 26 \text{ мм рт. ст.}$$

С учетом приведенного выше уравнения $\frac{707}{26} = \frac{g_1 \cdot 128}{g_1 \cdot 18}$, откуда $\frac{g_1}{g_2} = 3,82$. Пусть $g_1 + g_2 = 100$ г, тогда массовая доля нафталина в дистилляте $g_2 = 20,7\%$.

Ответ: массовая доля нафталина в дистилляте 20,7%.

2.3.2. Задачи для самостоятельного решения

2.58. Раствор бензола в толуоле можно считать совершенным. При 300 К давление насыщенного пара над бензолом равно $1,603 \cdot 10^4$ Па, а над толуолом – $0,489 \cdot 10^4$ Па. Построить график зависимости парциальных давлений бензола и толуола и общего давления над системой бензол-толуол от состава раствора, выраженного в молярных долях. Определить давление пара над системой с молярной долей бензола 30%. Чему будут равны парциальные давления и общее давление над раствором, содержащим по 0,1 кг каждого вещества? Вычислить изменение энтропии, свободной энергии в процессе образования 1 моль раствора с молярной долей бензола 30% при 300 К.

2.59. Экспериментально определены парциальные давления над системой ацетон–хлороформ при 308,2 К в зависимости от состава:

$x(\text{CHCl}_3)$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$P(\text{CHCl}_3) \cdot 10^{-4}$, Па	0	0,453	1,093	1,973	3,000	3,906
$P(\text{CHCOCH}_3) \cdot 10^{-4}$, Па	4,586	3,600	2,440	1,360	0,650	0

На основании этих данных построить график зависимости парциальных и общего давления над системой от состава. Сопоставить полученные зависимости с зависимостями для растворов, подчиняющихся закону Рауля. Определить, при каком общем давлении начнет кипеть система с молярной долей хлороформа 50% при 308,2 К. При каком давлении она кипела бы, если бы раствор был идеальным?

2.60. Построить график зависимости содержания бензола в паре от содержания бензола в жидкой фазе. Определить содержание бензола в паре, если в жидкой фазе его молярная доля 40%. Бензол и толуол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальным. При 293 К давления паров бензола и толуола соответственно равны $1,020 \cdot 10^4$ и $0,327 \cdot 10^4$ Па.

2.61. Давления паров веществ А и В при 323 К соответственно равны $4,666 \cdot 10^4$ и $10,132 \cdot 10^4$ Па. Вычислить состав пара, равновесного с раствором, считая, что раствор, полученный при смешении 0,5 моль А и 0,7 моль В, идеальный.

2.62. Построить график зависимости общего давления и состава газовой фазы от состава раствора бензола и толуола в мольных долях. Раствор идеальный. При $T = 300$ К давление пара бензола равно $1,603 \cdot 10^4$ Па, а давление пара толуола $0,489 \cdot 10^4$ Па. Проиллюстрировать с помощью этого графика 1-й закон Коновалова.

2.63. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20°C давление пара этанола равно 5,93 кПа,

а метанола 11,83 кПа. Рассчитать давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20°C.

2.64. Давление насыщенного пара воды при различных температурах имеет следующие значения:

Температура, °C	80	85	90	95	100	105
Давление, мм.рт.ст.	355,1	433,6	525,7	663,9	760,0	906,1

Построить график зависимости давления насыщенного пара раствора, содержащего 6 г мочевины в 180 г воды, от температуры. Пользуясь полученной кривой, определить, при какой температуре закипит раствор, если атмосферное давление равно 700 мм рт. ст. Чему равно давление насыщенного пара над раствором при температуре 98°C?

2.65. При 140°C давление пара хлорбензола равно $1,252 \cdot 10^5$ Па, а давление пара бромбензола $6,61 \cdot 10^4$ Па. Принимая, что эти жидкости образуют идеальный раствор, определить состав смеси, которая кипит при 140°C и $1,013 \cdot 10^5$ Па. Какой будет состав пара при этой температуре?

2.66. При 25°C давление пара CCl_4 равно 143 мм рт. ст., давление пара хлороформа 199 мм рт. ст. Эти две жидкости образуют идеальные растворы. Если смешать 1 моль CCl_4 и 3 моль $CHCl_3$, то какова будет мольная доля CCl_4 в паре и каково общее давление пара над раствором?

2.67. Давление насыщенного пара бромбензола и хлорбензола при 132,3°C соответственно равно $5,33 \cdot 10^4$ и $1,016 \cdot 10^5$ Па. Эти компоненты взаимно растворимы и образуют идеальную смесь. Определить: 1) состав смеси, кипящей при 132,3°C под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па; 2) отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола в парах над смесью, содержащей 1% (мол.) бромбензола.

2.68. Смесь толуола и бензола содержит 30% (масс.) толуола. При 30°C давление пара чистого толуола равно 48900 Па, а давление пара чистого бензола – 15750 Па. Принимая, что эти две жидкости образуют идеальный раствор, рассчитать общее и парциальные давления каждого компонента над раствором при этой температуре.

2.69. *n*-Гексан и *n*-гептан образуют идеальную смесь. При 80°C давление насыщенного пара гексана 1062 мм рт. ст., а давление насыщенного пара гептана 427 мм рт. ст. Найти: а) состав смеси, которая кипит при 80°C и давлении 760 мм рт. ст.; б) состав пара, находящегося в равновесии с этой смесью.

2.70. При температуре 60°C диметиловый эфир имеет давление насыщенного пара 1,461 МПа, а метанол – 0,086 МПа. Общее давление паров над жидкой смесью этих веществ составляет 0,627 МПа, при этом молярная доля диметилового эфира в растворе 0,262, а в паровой фазе 0,856. Найти коэффициенты активности компонентов в растворе. Паровую фазу считать идеальным газом.

2.71. При температуре 70°C изопропиловый спирт имеет давление насыщенного пара 452,4 мм рт. ст., а бензол – 550,7 мм рт. ст. Их раулевские коэффициенты активности в растворе с молярной долей изопропилового спирта 0,465 равны 1,396 и 1,393 соответственно. Найти состав паровой фазы, находящейся в равновесии с раствором указанного состава, считая ее идеальным газом.

2.72. При температуре 125°C дихлорметан имеет давление насыщенного пара 1028,08 кПа, а ацетон – 679,848 кПа. Общее давление паров над жидкой смесью этих веществ составляет 748,369 кПа, при этом молярная доля дихлорметана в растворе 0,4, а в паровой фазе 0,4694. Найти коэффициенты активности компонентов в растворе. Паровую фазу считать идеальным газом.

2.73. При температуре 20°C циклогексан имеет давление насыщенного пара 77,8 мм рт. ст., а диоксан – 28,1 мм рт. ст. Их

раулевские коэффициенты активности в растворе с молярной долей циклогексана 0,55 равны 1,57 и 1,28 соответственно. Найти состав паровой фазы, находящейся в равновесии с раствором указанного состава, считая ее идеальным газом.

2.74. Смесь бензол – циклогексан с молярной долей бензола 0,753 кипит под давлением 759 мм рт. ст. при 78°C. Найти состав паровой фазы, находящейся в равновесии с раствором указанного состава, считая ее идеальным газом. Раулевские коэффициенты активности бензола и циклогексана в растворе равны 1,015 и 1,242, а их давление насыщенного пара при 78°C составляет 712 и 699,6 мм рт. ст. соответственно.

2.75. При температуре 75°C дихлорметан имеет давление насыщенного пара 308,332 кПа, а метанол – 151,267 кПа. Общее давление паров над жидкой смесью этих веществ составляет 336,417 кПа, при этом молярная доля дихлорметана в растворе 0,55, а в паровой фазе 0,7101. Найти коэффициенты активности компонентов в растворе. Паровую фазу считать идеальным газом.

2.76. Нафталин практически не растворим в воде. Давление его насыщенного пара при 120°C составляет 5,599 кПа, давление насыщенного пара воды при этой температуре – 198,54 кПа. Найти массовую долю нафталина в дистилляте при его перегонке с водяным паром при 120°C.

2.77. 1-Бромнафталин практически не растворим в воде. Давление его насыщенного пара при 130°C составляет 1,055 кПа, давление насыщенного пара воды при этой температуре – 270,12 кПа. Найти, какая масса водяного пара нужна, чтобы перегнать 150 г 1-бромнафталина при 130°C.

2.78. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение начинается под давлением $10,133 \cdot 10^4$ Па при 368,3 К. Бромбензол практически не растворим в воде, а парциальные давления воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны

$8,519 \cdot 10^4$ и $1,613 \cdot 10^4$ Па. Вычислить массу бромбензола, которая переходит в дистиллят совместно с 1 кг воды.

2.79. Давление насыщенного пара над системой из двух не смешивающихся жидкостей диэтиланилин – вода равно $10,133 \cdot 10^4$ Па при 372,4 К. Сколько пара потребуется для перегонки 0,1 кг диэтиланилина, если давление пара воды при указанной температуре $9,919 \cdot 10^4$ Па?

2.80. Полностью не смешивающаяся жидкая система, состоящая из воды и органического соединения, кипит при 90°C и 97800 Па. Дистиллят содержит 73% (масс.) органического соединения. Какова молекулярная масса и давление пара органического соединения при этой температуре? Давление насыщенных паров воды при 90°C равно 66930 Па.

2.81. При 288 К водный раствор янтарной кислоты, содержащий 12,1 г/л кислоты, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим 2,2 г/л кислоты. Какова концентрация эфирного раствора янтарной кислоты, который находится в равновесии с водным раствором, содержащим 4,84 г/л кислоты? Янтарная кислота имеет нормальную молекулярную массу и в воде, и в эфире.

2.82. При распределении уксусной кислоты между тетрахлоридом углерода и водой были получены следующие концентрации ($\text{кг}/\text{м}^3$):

В CCl_4	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
В H_2O	48,7	54,2	76,4	93,0	107,0

Уксусная кислота в водном растворе имеет нормальную молекулярную массу. Определить молекулярную массу уксусной кислоты в растворе CCl_4 и коэффициент распределения.

2.84. Вычислить растворимость нафталина в бензоле (в г на 1000 г бензола) при 20°C , если температура плавления нафталина $80,28^\circ\text{C}$, теплота его плавления 18,98 кДж/моль. Считать, что раствор идеальный.

2.85. Вычислить, при какой температуре будет кипеть раствор нафталина в бензоле, если этот раствор был насыщен при 8°C . Теплота испарения бензола $30,76$ кДж/моль, температура его кипения $80,1^{\circ}\text{C}$. Теплота плавления нафталина $18,98$ кДж/моль, температура его плавления $80,28^{\circ}\text{C}$.

2.86. Метан плавится при $90,7$ К и имеет теплоту плавления 940 Дж/моль. Определить растворимость метана в жидком азоте при 50 К.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая термодинамика: практикум / сост. Е.А. Колова, Л.А. Онучак; Федеральное агентство по образованию. – Самара: Издательство «Самарский университет», 2008. – 48 с.
2. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.
3. Основы физической химии: учебное пособие в 2-х частях / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 320 с.
4. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: учебник для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев [и др.]. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
5. Полторак, О.М. Термодинамика в физической химии: учебник для химических и химико-технологических специальностей вузов / О.М. Полторак. – М.: Высшая школа, 1991 – 319 с.

Учебное издание

*Онучак Людмила Артемовна
Кураева Юлия Геннадьевна
Колосова Елена Александровна*

**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ.
ТЕОРИЯ И ЗАДАЧИ**

Практикум

Редакционно-издательская обработка
издательства Самарского университета

Подписано в печать 15.05.2023. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,75.

Тираж 27 экз. Заказ . Арт. – 5(Р1/ПР)/2023

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.