

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РАСЧЕТНЫЕ РАБОТЫ

Часть 1

Под редакцией Е. И. Степановских

2-е издание

У Уральский
федеральный
университет



УМО СПО рекомендует



Юрайт
издательство
biblio-online.ru

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: РАСЧЕТНЫЕ РАБОТЫ

Часть 1

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Под редакцией Е. И. Степановских

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019
Екатеринбург ■ Издательство Уральского университета

УДК 544(075.32)
ББК 24.5я723
Ф50

Ответственный редактор:

Степановских Елена Ивановна — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Авторы:

Степановских Е. И., Виноградова Т. В., Брусницына Л. А.,
Алексеева Т. А., Маскаева Л. Н.

Рецензенты:

ЗАО «Институт стандартных образцов» (главный метролог института — кандидат технических наук *Котляревская Э. Н.*);

Зуев М. Г. — доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Физическая химия: расчетные работы. В 2 ч. Часть 1 : учеб. пособие для
Ф50 СПО / под науч. ред. В. Ф. Маркова; под ред. Е. И. Степановских. — М. :
Издательство Юрайт, 2019 ; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. — 135 с. —
(Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-07694-3 (Часть 1; Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1689-2 (Часть 1; Изд-во Урал. Ун-та)

ISBN 978-5-534-07695-0 (Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1688-5 (Изд-во Урал. Ун-та)

Первая часть учебного пособия посвящена расчетам экстенсивных свойств системы, рассмотрению характеристик гомогенных однокомпонентных и многокомпонентных систем. По каждой расчетной работе представлен подробный теоретический материал, контрольные вопросы. Приведены примеры решения типовых задач и многовариантные условия задач. В пособии содержатся рекомендации по оформлению расчетных работ, информация по способам защиты, необходимый справочный материал.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Первое издание книги вышло в Издательстве Уральского университета под названием «Физическая химия: теория и практика выполнения расчетных работ».

Для самостоятельной работы студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования естественнонаучных специальностей, а также преподавателей.

УДК 544(075.32)

ББК 24.5я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-07694-3

(Часть 1; Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1689-2

(Часть 1; Изд-во Урал. Ун-та)

ISBN 978-5-534-07695-0

(Издательство Юрайт)

ISBN 978-5-7996-1688-5

(Изд-во Урал. Ун-та)

© Коллектив авторов, 2016

© Уральский федеральный университет, 2016

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Введение. Выполнение и защита расчетной работы.....	7
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ	
 ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	10
Теоретические основы расчетной работы.....	10
Примеры решения типовых задач расчетной работы	32
Задачи для расчетной работы	52
Контрольные вопросы для самоподготовки к защите расчетной работы	58
2. РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ	59
Теоретические основы расчетной работы.....	59
Примеры решения типовых задач расчетной работы	70
Задачи для расчетной работы	79
Контрольные вопросы для самоподготовки к защите расчетной работы	84
3. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ	
 В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.....	85
Теоретические основы для расчетной работы.....	85
Примеры решения типовых задач расчетной работы	98
Задачи для расчетной работы	118
Контрольные вопросы для самоподготовки к защите расчетной работы	123
Список рекомендуемой литературы.....	125
Приложения	127
<i>Приложение 1. Термодинамические свойства соединений.....</i>	<i>127</i>
<i>Приложение 2. Термодинамические характеристики</i> <i>процесса испарения некоторых органических жидкостей.....</i>	<i>133</i>

ОТ АВТОРОВ

Физическая химия является базовой дисциплиной, знание основ которой обеспечивает понимание учебного материала дисциплин профессионального цикла. Цель изучения любого предмета — получение фундаментальных знаний и практических навыков их использования. Лекционные занятия помогают студентам запомнить законы и выучить уравнения. Однако для успешного практического освоения физической химии, кроме лекций и лабораторных занятий, требуется умение решать примеры и задачи. Именно решение задач является основой выполнения расчетных работ.

Цель расчетных работ — применение полученных теоретических знаний при решении задач и выполнении заданий. В процессе выполнения работы студент приобретает навыки использования справочной литературы, навыки графического изображения зависимостей, навыки анализа полученных данных.

Выполнение расчетных работ требует от студента большой самостоятельной работы, а от преподавателя — методического сопровождения. Поэтому создание учебного пособия, объясняющего, как правильно делать и оформлять расчетные работы, актуально и полезно.

Авторы ставили перед собой следующие цели:

- разработать подробное учебное пособие, в доступной форме объясняющее способы решения всех типовых задач, задаваемых студентам в рамках расчетных работ;
- рассказать о требованиях, предъявляемых к содержанию и оформлению расчетных работ;
- разработать варианты заданий на расчетные работы, рассчитанные на студентов разного уровня подготовленности;
- привести в пособии всю необходимую справочную литературу.

Следует отметить, что учебных изданий по расчетным работам выпускается крайне мало, а необходимость в них вытекает из возросшей роли самостоятельной работы студентов, из новых учебных и рабочих планов. Данное учебное пособие характеризуется полнотой охвата учебных тем и глубиной разработки учебного материала. Оно составлено в строгом соответствии со структурой курса физической химии и поэтому может плодотворно использоваться студентами при самостоятельной работе.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по следующим направлениям подготовки (с указанием профилей):

1. *Химическая технология:*

- Физико-химические технологии материалов электронной техники и энергетики;
- Химическая технология материалов и изделий электроники и нанoeлектроники;
- Технология электрохимических производств;
- Химическая технология неорганических веществ;
- Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов;
- Химическая технология органических веществ;
- Химическая технология синтетических биологически активных веществ, химико-фармацевтических препаратов и косметических средств.

2. *Биотехнология:*

- Биотехнология;
- Пищевая биотехнология.

3. *Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.*

Учебное пособие может быть полезным для студентов заочного отделения.

Первая часть учебного пособия посвящена расчетным работам, которые выполняются в рамках первого, второго и третьего разделов рабочей программы дисциплины «Физическая химия». Расчетные работы посвящены расчетам экстенсивных свойств

системы, рассмотрению гомогенных однокомпонентных и многокомпонентных систем. Каждая расчетная работа сопровождается подробным теоретическим материалом, иллюстрированным графическими зависимостями и многочисленными уравнениями. Для самоконтроля приведены вопросы по каждому типу расчетных работ, а также примеры решения всех типовых задач и многовариантные условия этих задач.

При составлении многовариантных задач авторами использовались как известные задачки и учебные пособия, так и учебные пособия, изданные ранее на кафедре физической и коллоидной химии Уральского федерального университета. Некоторые задачи были разработаны специально для этого пособия с учетом изменившихся рабочих планов и распределения учебного времени при изучении физической химии.

В результате изучения дисциплин студент должен освоить:

трудовые действия

- владения методами проведения физических измерений и корректной оценки погрешностей при проведении физического эксперимента;
- методами описания свойств простых и сложных веществ на основе электронного строения их атомов и положения в периодической системе химических элементов, методами определения физико-химических свойств неорганических соединений;

необходимые умения

- проводить анализ функций, решать основные задачи теории вероятности и математической статистики, решать уравнения и системы дифференциальных уравнений;
- решать типовые задачи, связанные с основными разделами физики, использовать физические законы;
- выполнять основные химические операции;

необходимые знания

- основных понятий и методов математического анализа, линейной алгебры, дискретной математики, теории дифференциальных уравнений, теории вероятностей и математической статистики;
- законов Ньютона, элементов механики жидкостей, законов термодинамики, статистических распределения и т.д.;

- электронного строения атомов и молекул, основ теории химической связи в соединениях разных типов, химических свойств элементов различных групп периодической системы и их важнейших соединений.

Учебное пособие является результатом коллективного труда преподавателей кафедры физической и коллоидной химии, каждый автор внес свой вклад практически в каждую главу, тщательно отбирая имеющиеся и разрабатывая новые задания для расчетных работ.

ВВЕДЕНИЕ

Выполнение и защита расчетной работы

Расчетная работа — это совокупность нескольких задач по определенной тематике, решение которых покажет полноту усвоения теоретического материала того раздела рабочей программы, по которому выполняется расчетная работа. Это может быть также и одна задача комплексного характера, если ее выполнение включает в себя несколько более простых заданий. Это может быть также сочетание расчетных задач и заданий, теоретических вопросов, которые студент должен выполнить и на которые должен ответить.

Расчетная работа должна быть результатом самостоятельной и творческой работы студентов. Не допускается списывание решения задач друг у друга.

Тип задач, входящих в расчетную работу, их число и сложность, сроки выполнения расчетной работы, а также форму ее защиты определяет руководитель работы.

Выполненная расчетная работа может защищаться каждым студентом устно путем приведения аргументированных доказательств принятых решений и основных выводов по результатам расчетов. Такая защита проводится в виде собеседования с преподавателем. По результатам защиты преподаватель выставляет баллы за правильность расчетов, оформление работы, защиту.

Возможна защита расчетной работы путем выполнения тестовых заданий (машинных или безмашинных) по материалу работы. Набранные при машинной защите баллы суммируются с баллами, полученными студентом при выполнении расчетной работы и затем вводятся в модуль балльно-рейтинговой системы (БРС).

Требования к оформлению

Расчетная работа должна быть выполнена на одной стороне листа формата А4, быть краткой, логично изложенной, оформленной без сокращений слов и фраз. Начинаться работа должна с условия задачи (задания), записанного как в полной форме (допускается вклеивание отпечатанного полного условия задачи), так и в краткой форме: *Дано: ...*

При решении задач необходимо указать основные уравнения, на которых базируется решение. Используемые формулы приводятся с расшифровкой параметров, входящих в них, указанием их размерности и числового значения (если это константы). Любое уравнение, любая таблица, а также любая иллюстрация в расчетной работе должны появиться с обязательной ссылкой на них в тексте. Обычно ссылкой называется указание номера литературного источника в списке литературы, например [1]. В данном случае *ссылка* (или, может быть, лучше *словесная связка*) — это несколько слов, предвещающих появление уравнения, таблицы или рисунка. Например:

- перед основным уравнением может быть такая *ссылка*: «решение задачи основано на использовании уравнения...»;
- при проведении нескольких однотипных вычислений разумно поступить так: привести один пример такого вычисления с подстановкой численных значений и указания размерности полученной величины. Затем можно сделать такую *ссылку*: «остальные результаты проведенных расчетов приведены в табл. 1»;
- при необходимости графического изображения табличных данных *ссылка* может быть такой: «результаты табл. 1 изображены на рис. 1» или «зависимость ... от ... приведена на рис. 1».

Расчетная работа иллюстрируется необходимыми рисунками, таблицами, поясняющими ее текст и расчеты.

При оформлении графической зависимости нужно соблюдать некоторые правила:

- нет необходимости начинать шкалу от нуля, если данные условия задачи расположены в диапазоне, далеком от нуля;
- при правильном выборе масштаба линия зависимости на координатной плоскости должна быть расположена примерно под углом 45° , т. е. так, что погрешность графического определения величин будет минимальной;
- интервалы изменения значений соответствующих осей должны перекрывать значения данных, приведенных в задаче;
- масштабные деления на осях нужно наносить равномерно;
- подписывать следует только деления масштабной шкалы, причем для того, чтобы не загромождать рисунок, их можно подписывать равномерно с пропуском одного деления; нет необходимости наносить на шкалу значения величин, приведенных в условиях задачи;
- оси должны быть подписаны (название свойства словами или символ этого свойства) и должна быть указана размерность величин на осях.

Допустимо выполнение рисунков на компьютере, однако при этом необходимо нанести достаточно часто линии сетки на рисунке для более точной работы с экспериментальными данными. Все остальные требования к оформлению аналогичны требованиям к рисункам, выполненным вручную. Размер графика должен быть не менее половины листа бумаги формата А4.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

По первому разделу рабочей программы курса физической химии «Основные понятия и законы химической термодинамики» разработаны две расчетные работы: «Расчет изменений экстенсивных свойств в однокомпонентных системах» и «Расчет тепловых эффектов химических реакций».

Теоретический материал, на котором основаны эти работы, логично представить единым блоком, не разделяя, какая именно часть пойдет на первую из названных работ, а какая на вторую, поскольку необходимые уравнения и формулы тесно связаны между собой и используются как при решении задач первой работы, так и при решении задач второй расчетной работы.

Теоретические основы расчетной работы

Теоретический материал, на базе которого необходимо выполнить расчетную работу, включает изучение следующих позиций: *интенсивные и экстенсивные свойства; термодинамические процессы; энтальпия; первый закон термодинамики; теплоемкость; второй закон термодинамики; энтропия; расчет изменения энтропии; постулат Планка.*

Основные понятия. Первый закон термодинамики

Совокупность физических и химических свойств, характеризующих систему, называется ее состоянием. Свойства системы делятся на *интенсивные* и *экстенсивные*. Экстенсивные свойства пропорциональны массе системы. Общее экстенсивное свойство всей системы будет равно сумме экстенсивных свойств частей системы, т. е. имеется наличие признака аддитивности. Примеры экстенсивных свойств: масса m , количество молей вещества n ,

объем V , теплоемкость C , внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G . Интенсивное свойство не зависит от массы системы. Примеры интенсивных свойств: температура T , давление p , молярная теплоемкость c_p , молярная доля компонента k , молярная доля N_k .

Отношение двух любых экстенсивных свойств является интенсивным свойством, например, молярная доля, плотность массы.

Термодинамические функции делят:

- на *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;
- *функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функции состояния: внутренняя энергия, энтропия. Термодинамические переменные — объем, давление и температура — тоже функции состояния, так как они однозначно характеризуют состояние системы. Примеры функций перехода — теплота и работа.

Принято считать, что работа (W) — это форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты или вещества. А теплота (Q) — это форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы. Пусть некоторая система участвует в самых разных взаимодействиях с окружающей средой. Каждый такой вид взаимодействия характеризуется понятием *работа*. Это может быть механическая работа (работа расширения); работа переноса заряда; работа изменения площади поверхности; работа поляризации вещества и т. д. И теплота, и работа относятся к функциям перехода (функциям процесса).

Опыт показывает, что, несмотря на то, что каждая в отдельности работа (соответствующая какому-либо виду взаимодействия) зависит от пути процесса, суммарная работа не зависит от этого пути, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, т. е. сумма всех элементарных работ (δW_m), совершаемых

системой и над системой, является полным дифференциалом некоторого присущего системе свойства, называемого внутренней энергией и обозначаемого буквой U . Математическая запись первого закона термодинамики (или первого начала термодинамики) будет иметь вид:

$$dU = \sum_m \delta W_m, \quad (1.1)$$

где dU — дифференциал внутренней энергии, а под знаком суммы приведены элементарные работы, произведенные при разных взаимодействиях системы с окружающей средой.

Интегрирование уравнения (1.1) дает

$$\Delta U = \sum_m W_m.$$

Причем изменение внутренней энергии найдется как разность между значениями внутренней энергии в состоянии 1 и значением внутренней энергии в состоянии 2.

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Первый закон (первое начало) термодинамики: энергия изолированной системы постоянна:

$$dU_{\text{изол}} = 0; \quad U_{\text{изол}} = \text{const.}$$

Математическая формулировка первого закона для закрытых систем в дифференциальной форме:

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

В интегральной форме

$$\Delta U = Q + W.$$

Буквы δ в уравнениях отражают тот факт, что Q и W не являются функциями состояния, они служат формами передачи энергии и связаны с процессами, а не с состояниями системы. В системе СИ размерность работы, теплоты и энергии измеряется

в джоулях (Дж), если речь идет о мольных значениях этих функций, то размерность определяется в джоулях на моль (Дж/моль). По рекомендациям ИЮПАК положительной считают теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней, т. е. то, что увеличивает внутреннюю энергию, положительно.

Для открытых систем первый закон принято записывать в виде

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_k \mu_k dn_k, \quad (1.2)$$

где последняя сумма характеризует процесс обмена веществом между системой и внешней средой. Условно эту сумму можно назвать химической работой, а коэффициент пропорциональности μ_k называется химическим потенциалом. Следует отметить, что уравнение (1.2) соответствует системе, в которой не происходит химического превращения.

Сумму всех работ, за исключением работы расширения ($W_{\text{мех}}$), иногда называют полезной работой ($W_{\text{полезн}}$). Если из всех внешних сил на систему действует только внешнее давление (p_{ex}), то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 обратимым путем работу расширения можно вычислить по уравнению

$$W_{\text{мех}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV. \quad (1.3)$$

Если процесс расширения обратим, то внешнее давление отличается от давления системы (например, газа) на бесконечно малую величину: $p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} - dp$, и в формулу (1.3) можно подставлять давление самой системы (p_{in}), которое определяется по уравнению состояния.

Часто рассматривают системы, в которых совершается только работа расширения, а так называемая полезная работа не рассматривается. Тогда уравнение первого закона термодинамики будет следующим:

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_k \mu_k dn_k.$$

Внутренняя энергия — это совокупность всех видов энергии частиц в системе. Внутренняя энергия системы зависит от природы вещества, его массы, параметров состояния системы. Внутренняя энергия — экстенсивное свойство. Внутренняя энергия является функцией состояния.

Это положение вытекает из закона сохранения энергии, согласно которому энергия не исчезает и не возникает вновь из ничего при протекании процесса, она лишь может переходить из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.

Абсолютное значение внутренней энергии, равно как и величин в определительных формулах, в которые она входит, найти нельзя, так как нельзя даже мысленно представить себе нулевой уровень внутренней энергии. В связи с этим при расчетах всегда оперируют изменениями внутренней энергии.

Наряду с внутренней энергией в термодинамике при рассмотрении многих процессов удобно использовать такую функцию, как энтальпия. Определительное выражение для энтальпии имеет вид

$$H = U + pV. \quad (1.4)$$

где U — внутренняя энергия; p — давление ; V — объем системы.

Так как в правой части уравнения (1.4) все функции являются функциями состояния, то и сама энтальпия тоже является функцией состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути протекания этого изменения, а определяется лишь значением энтальпии в начале и в конце процесса. Следовательно, бесконечно малое изменение энтальпии будет полным дифференциалом. Энтальпия имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, это тоже экстенсивное свойство.

Первый закон термодинамики для закрытой системы без химического превращения, записанный относительно энтальпии, имеет следующий вид:

$$dH = \delta Q + Vdp.$$

Теплоемкость

Теплота может переходить в систему при нагревании. Для расчета теплоты используют понятие *теплоемкости* (C), которая определяется следующим образом:

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

где δQ — бесконечно малое количество теплоты, сообщенное системе для изменения ее температуры на dT .

Определительные выражения для изохорной теплоемкости:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Определительные выражения для изобарной теплоемкости

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Теплоемкость — экстенсивное свойство. Полная теплоемкость (или теплоемкость системы) обозначается C , эта величина имеет размерность Дж/К.

Мольная теплоемкость обозначается c (в зависимости от условий опыта это может быть c_p или c_v). Мольная теплоемкость имеет размерность Дж/(моль · К); Между полной теплоемкостью и мольной теплоемкостью существует соотношение

$$C = nc,$$

где n — число молей вещества.

Удельная теплоемкость обозначается $c_{уд}$, она имеет размерность Дж/(кг · К). Здесь также возможны дополнительные обозначения в зависимости от условий опыта: $c_{p,уд}$ и $c_{v,уд}$. Между полной теплоемкостью и удельной теплоемкостью существует соотношение:

$$C = mc_{уд},$$

где m — масса системы.

Теплоемкость зависит от природы вещества, его агрегатного состояния, температуры. На рис. 1.1 показана в общем виде зависимость мольной изобарной теплоемкости вещества от температуры. Эта зависимость получается при подстановке произвольных значений температуры в эмпирически наблюдаемые и приведенные в справочной литературе температурные ряды. При температуре меньшей, чем температура плавления ($T < T_{\text{пл}}$), температурная зависимость мольной изобарной теплоемкости вещества $c_p^{\text{тв}}(T)$

$$c_p^{\text{тв}}(T) = a^{\text{тв}} + b^{\text{тв}}T + c^{\text{тв}}T^2 + c'^{\text{тв}}T^{-2}. \quad (1.5)$$

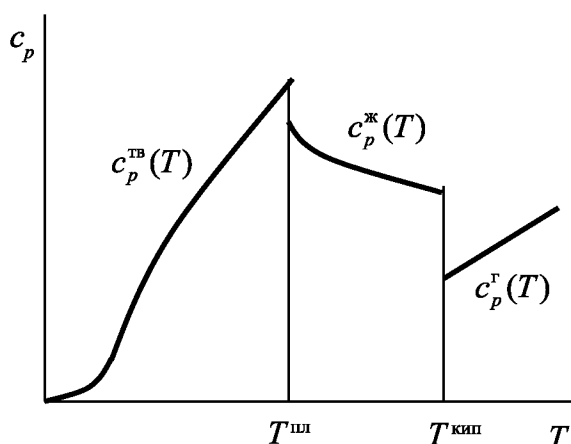


Рис. 1.1. Температурная зависимость мольной изобарной теплоемкости

При температуре, находящейся в интервале от температуры плавления до температуры кипения ($T_{\text{пл}} < T < T_{\text{кип}}$), вещество будет в жидком состоянии, и температурная зависимость мольной изобарной теплоемкости будет следующей:

$$c_p^{\text{ж}}(T) = a^{\text{ж}} + b^{\text{ж}}T + c^{\text{ж}}T^2 + c'^{\text{ж}}T^{-2}. \quad (1.6)$$

И наконец, при температуре выше температуры кипения ($T_{\text{кип}} < T$), когда вещество находится в газообразном виде, зависимость мольной изобарной теплоемкости от температуры имеет вид

$$c_p^{\text{г}}(T) = a^{\text{г}} + b^{\text{г}}T + c^{\text{г}}T^2 + c'^{\text{г}}T^{-2}. \quad (1.7)$$

Для идеальных газов молярная изохорная теплоемкость не зависит от температуры и равна:

- для одноатомных идеальных газов $c_V = 3/2 R$;
- для двухатомных идеальных газов $c_V = 5/2 R$;
- для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $c_V = 3R$.

Для идеальных газов справедливо уравнение Майера

$$c_p - c_V = R.$$

Рассмотрим приложение первого закона термодинамики к процессам, протекающим в идеальных газах. Уравнение состояния идеального газа (оно же уравнение Клапейрона — Менделеева) имеет вид

$$pV = nRT,$$

где n — количество вещества (в молях);

R — универсальная газовая постоянная:

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

Для идеального газа экспериментально обнаружено, что внутренняя энергия не зависит ни от объема, ни от давления:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0.$$

Говоря о свойствах идеальных газов, нельзя не упомянуть о таком понятии, как парциальное давление. Для смеси k идеальных газов, выполняется закон Дальтона: *сумма парциальных давлений компонентов газовой смеси равна общему давлению в смеси.*

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k,$$

где p_k — парциальное давление компонента идеальной газовой смеси.

Парциальным давлением компонента p_k называется давление, которое производил бы данный компонент, находясь в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, что и в смеси. Еще одной формой закона Дальтона является следующее соотношение:

$$p_k = pN_k,$$

где N_k — мольная доля компонента k идеальной газовой смеси.

Приложение первого закона термодинамики к процессам в идеальных газах

Запишем выражение первого закона термодинамики для различных процессов, протекающих в идеальных газах в закрытой системе, в которой принимается во внимание только работа расширения (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Выражения для работы расширения и теплоты в процессах с идеальными газами в закрытой системе

Процесс	Работа A	Теплота Q
Изобарный	$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (1.8)$	$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = nc_p(T_2 - T_1) \quad (1.9)$ в случае, если $c_p = \text{const}$
Изотермный	$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$ $A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.10)$	$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.11)$
Изохорный	$A = 0$	$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = nc_v(T_2 - T_1) \quad (1.12)$

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется, и работа расширения происходит только за счет поглощаемой теплоты $\Delta U = Q + W = 0$.

В изохорном процессе величина работы будет равна нулю, а теплота численно будет равна внутренней энергии, считается, что теплота в этом случае приобретает свойства функции состояния $W = 0; \Delta U_V = Q_V$.

В изобарном процессе выразим бесконечно малое изменение теплоты и учтем определительное выражение для энтальпии:

$$dQ_p = dU + dW = dU + pdV = d(U + pV) = dH_p.$$

Здесь теплота также приобретает свойства функции состояния и численно равна изменению энтальпии.

Приложение первого закона термодинамики к химическим реакциям

Тепловым эффектом химической реакции называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при протекании реакции в условиях, когда исходные вещества и продукты реакции имеют одну и ту же температуру, система не производит никакой работы, кроме работы против сил внешнего давления, при постоянном объеме или давлении. Растворение большинства веществ также сопровождается тепловыми эффектами.

В соответствии с первым началом термодинамики тепловой эффект реакции при постоянном объеме Q_V равен приращению внутренней энергии системы ΔU , а тепловой эффект при постоянном давлении Q_p равен приращению энтальпии системы ΔH . Тепловой эффект считается положительным (термохимическая система знаков) или отрицательным (термодинамическая система знаков), если тепловая энергия в ходе реакции выделяется системой.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией. Термин *тепловой эффект реакции* был введен в физическую химию довольно давно и еще используется в настоящее время, хотя постепенно вытесняется таким понятием, как *теплота химической реакции*.

В 1836 г. Г. И. Гесс экспериментально установил закон, который теперь носит его имя и является основным законом термохимии: *теплота реакций, протекающих при постоянных давлении и температуре или постоянных температуре и объеме, не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.*

При расчете тепловых эффектов реакций принимают $T = \text{const}$. Для обозначения изменения любой термодинамической функции при протекании химической реакции используют *оператор химической реакции* Δ_r , например, тепловой эффект химической реакции записывают как $\Delta_r U$ или $\Delta_r H$ в зависимости от условий проведения реакции (постоянный объем или постоянное давление). Теплоту химической реакции при постоянном давлении иногда называют просто энтальпией реакции. Связь между тепловыми эффектами $\Delta_r U$ или $\Delta_r H$ определяется уравнением

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r (pV). \quad (1.13)$$

Анализ этого уравнения показывает, что если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, то $\Delta_r U \cong \Delta_r H$, так как изменения объема незначительны. Если в химической реакции участвуют газообразные реагенты, то величины тепловых эффектов $\Delta_r U$ или $\Delta_r H$ могут существенно отличаться между собой. При постоянной температуре из уравнения (1.13) получается в этом случае

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r (pV) = \Delta_r U + \Delta_r nRT,$$

где $\Delta_r n$ — изменение числа молей газов в реакции.

Итак, теплота, которой система с протекающей в ней химической реакцией обменивается с окружающей средой, называется *теплотой химической реакции*, или *тепловым эффектом химической реакции*. Теплота — это функция перехода, она зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Поэтому нужно использовать на практике такие условия проведения опытов, когда величина dQ является полным дифференциалом, т. е. теплота приобретает свойства функции состояния.

Запишем фундаментальное уравнение Гиббса для закрытой системы:

$$dH_{\text{закр}} = Vdp + Td_iS + Td_eS + \sum_k \mu_k d_i n_k.$$

Но известно, что сумма $Td_iS + \sum_k \mu_k d_i n_k = 0$. Следовательно,

$$dH_{\text{закр}} = Vdp + Td_eS = Vdp + dQ_{p,T}.$$

Если осуществлять процесс при постоянном давлении, получим

$$dH_{p,T} = Q_{p,T}.$$

Аналогично можно получить $dU_{V,T} = Q_{V,T}$.

Получается, что если проводить опыты при постоянных объеме и температуре реакционной системы или при постоянных давлении и температуре, получим, что теплота реакции не будет зависеть от пути и будет определяться только природой и количеством начальных и конечных веществ, т. е. теплота процесса приобретает свойства функции состояния.

Изменение теплоты происходит в результате изменения химической переменной. Следовательно, современная математическая запись выражения для теплоты реакции (теплового эффекта реакции) имеет вид:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}.$$

Обычно при рассмотрении химических реакций имеют дело с изменением энтальпии.

Большое значение закона Гесса заключается в том, что, пользуясь им, можно вычислить неизмеряемую теплоту какой-либо реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот других реакций, изученных экспериментально. Закон Гесса дает возможность рассчитать теплоту множества различных реакций по минимальному числу теплот некоторых реакций. В качестве таких теплот в настоящее время выбирают теплоты образования химических соединений из простых веществ.

Как известно, внутренняя энергия и энтальпия любого вещества не имеют абсолютного значения и определены с точностью до некоторой постоянной, и зависят от температуры, давления или объема. Для того, чтобы с этими (и другими) термодинамическими функциями можно было проводить математические операции и сопоставлять их результаты, нужно выбрать стандартное состояние. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК *стандартное состояние вещества* выбрано следующим образом: температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы; давление над веществом (или давление газообразного вещества) равно 1 бар (10^5 Па). Следовательно, понятие *стандартного мольного свойства* системы никак не связано с какой-либо конкретной температурой. Исторически сложилось так, что для единообразия справочных данных стандартные мольные величины стали определять и табулировать при давлении 1 атм и температуре 298 К. Именно эти условия стали называть *стандартными условиями*. Термодинамические функции простых веществ в стандартных состояниях обозначают надстрочным индексом «о».

Используются следующие понятия:

$\Delta_r H_T^\circ$ — *стандартная энтальпия реакции* при температуре T (или стандартная энтальпия реакции между веществами, находящимися в *стандартных состояниях* при температуре T);

$\Delta_r h_T^\circ$ — *стандартная мольная энтальпия реакции* при температуре T (или стандартная мольная энтальпия реакции между веществами, находящимися в *стандартных состояниях* при температуре T);

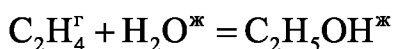
$\Delta h_{k, \text{обр}, T}^\circ$ — *стандартная мольная энтальпия образования* вещества k при температуре T . Это изобарная теплота реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ в стандартных состояниях.

Учитывая, что в химических реакциях элементы друг в друга не превращаются, в качестве нуля отсчета берут совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 298 К. Например, углерод берут в виде графита, бром в виде жидкости. Исключения сделаны

для фосфора и олова, для которых в качестве базисного вещества приняты белые модификации (белый фосфор P_4) и белое олово (β -олово), которые более доступны. Эта выбранная совокупность простых веществ образует *базис* для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество называется *базисным веществом*. Для базисных (простых) веществ в любых стандартных состояниях при любой температуре принимают $\Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ} = 0$.

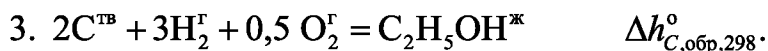
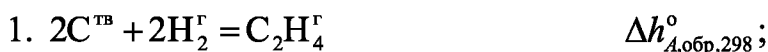
Рассмотрим, как, располагая данными о теплотах реакций образования веществ (участников реакции r), можно вычислить стандартную мольную энтальпию реакции r .

Для примера возьмем реакцию



или в символьном виде $A + B = C$.

Запишем реакции образования каждого из участников этой реакции из простых веществ (принято их записывать с единичным стехиометрическим коэффициентом у продукта реакции). Также будем считать, что тепловые эффекты этих реакций, т. е. реакций образования веществ A , B , C или в общем виде веществ k нам известны:



Уравнение химической реакции r получается, если сложить уравнения (1) и (2), взятые с минусом, с уравнением (3), взятым с плюсом. Следовательно, стандартная мольная энтальпия реакции тоже может быть найдена, если найти сумму стандартных мольных энтальпий образования веществ — компонентов реакции, с учетом их стехиометрических чисел в химической реакции. Стехиометрическое число — это стехиометрический коэффициент вещества-участника реакции с учетом знака: если вещество k — продукт реакции, то стехиометрическое число соответствует

стехиометрическому коэффициенту с положительным знаком, если вещество k — исходное вещество, то стехиометрическое число — это стехиометрический коэффициент, взятый с минусом.

Действительно, тогда получим:

$$\begin{aligned} \nu_A \Delta h_{A, \text{обр}, 298}^{\circ} + \nu_B \Delta h_{B, \text{обр}, 298}^{\circ} + \nu_C \Delta h_{C, \text{обр}, 298}^{\circ} = \\ = -\Delta h_{A, \text{обр}, 298}^{\circ} - \Delta h_{B, \text{обр}, 298}^{\circ} + \Delta h_{C, \text{обр}, 298}^{\circ}. \end{aligned}$$

Общая формула для расчета стандартной мольной энтальпии реакции имеет следующий вид:

$$\Delta_r h^{\circ} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ}.$$

Тепловой эффект реакции (при постоянном давлении) или стандартная мольная энтальпия реакции так же, как и стандартные мольные энтальпии образования веществ, будут зависеть от температуры.

В справочниках приведены значения стандартных мольных энтальпий образования веществ при температуре 298 К $\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}$, Дж/моль.

Стандартную мольную энтальпию реакции r при температуре 298 К легко рассчитать по этим справочным данным:

$$\Delta_r h_{(298)}^{\circ} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}. \quad (1.14)$$

Для расчета стандартных мольных энтальпий реакции при других температурах используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r h^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p^{\circ}, \quad (1.15)$$

где $\Delta_r c_p^{\circ}$ — стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции.

Как видно из уравнения (1.15), для расчета стандартных мольных энтальпий реакций при любых температурах нужно располагать данными о стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции и знать, как она зависит от температуры. Стандартная

молярная изобарная теплоемкость реакции рассчитывается по формуле

$$\Delta_r c_p^0 = \sum_k \nu_k c_{p,k}^0, \quad (1.16)$$

где $c_{p,k}^0$ — стандартная молярная изобарная теплоемкость вещества k .

Зависимость стандартной молярной изобарной теплоемкости веществ от температуры задается уравнениями типа

$$c_{p,k}^0(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}. \quad (1.17)$$

С учетом этого соотношение (1.16) после подстановки в него уравнений типа (1.17) получает вид:

$$\Delta_r c_p^0(T) = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2}, \quad (1.18)$$

где $\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k$; $\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k$; $\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k$; $\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k$.

Отметим, что вообще-то в справочниках зависимость стандартной молярной изобарной теплоемкости веществ от температуры содержит или коэффициент c или коэффициент c' в зависимости от природы вещества k :

- если k относится к простым веществам или неорганическим соединениям, то уравнение зависимости молярной стандартной изобарной теплоемкости вещества k от температуры имеет вид

$$c_{p,k}^0(T) = a_k + b_k T + c'_k T^{-2},$$

если вещество k относится к органическим соединениям, то эта зависимость будет следующей:

$$c_{p,k}^0(T) = a_k + b_k T + c_k T^2.$$

Но поскольку в химической реакции могут одновременно участвовать вещества разной природы, то, чтобы не ошибиться в виде степенного ряда, лучше использовать такую форму записи

зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости вещества k от температуры, которая включает одновременно и коэффициент c и коэффициент c' , т. е. в виде уравнения (1.17).

Тогда при записи уравнения для стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции у веществ неорганической природы будет равным нулю коэффициент c , а у веществ органической природы будет равным нулю коэффициент c' .

Например, в реакции $C_{12}H_{26} + H_2 \rightleftharpoons 2H-C_6H_{14}$ (если ее условно записать как $A + B = 2C$) сумма коэффициентов температурного ряда теплоемкостей будет рассчитываться следующим образом:

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k = (-1) \cdot a_A + (-1) \cdot a_B + 2 \cdot a_C;$$

$$\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k = (-1) \cdot b_A + (-1) \cdot b_B + 2 \cdot b_C;$$

$$\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k = (-1) \cdot c_A + (-1) \cdot 0 + 2 \cdot c_C;$$

$$\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k = (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot c'_B + 2 \cdot 0.$$

Интегрирование уравнения (1.15) с учетом выражений (1.16)–(1.18) приводит к уравнению

$$\int_{298}^T \Delta_r h^\circ(T) dT = \int_{298}^T \Delta_r c_p^\circ(T) dT,$$

$$\Delta_r h_{(T)}^\circ - \Delta_r h_{(298)}^\circ = \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2}) dT. \quad (1.19)$$

В левой части уравнения (1.19) получается разность теплот реакции (тепловых эффектов), наблюдаемых при двух температурах: 298 К и температуре T . Следовательно, чтобы найти теплоту

реакции (тепловой эффект) при температуре T , нужно уравнение (1.19) преобразовать, учтя также и (1.18):

$$\Delta_r h_{(T)}^o = \Delta_r h_{(298)}^o + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT.$$

$$\Delta_r h_{(T)}^{ct} = \Delta_r h_{(298)}^{ct} + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) +$$

$$+ \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (1.20)$$

Если в уравнении (1.20) все слагаемые, не содержащие температуру в какой-либо степени, суммировать (обозначим эту величину A), то получится уравнение вида

$$\Delta_r h_{(T)}^{ct} = A + \Delta_r aT + \frac{\Delta_r b}{2}T^2 + \frac{\Delta_r c}{3}T^3 - \frac{\Delta_r c'}{T},$$

которое можно назвать уравнением зависимости теплового эффекта реакции от температуры.

Второй закон термодинамики. Расчет энтропии

Второй закон термодинамики так же, как и первый, носит постулативный характер. Правильность его подтверждается соответствием следствий из него практике. Известно несколько формулировок второго закона термодинамики. Для решения практических задач в химии наиболее подходит такая формулировка: у всякой изолированной системы, находящейся в неравновесном состоянии, энтропия с течением времени возрастает, ее рост продолжается до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния.

Математически второй закон термодинамики можно записать в форме:

$$dS_{\text{изол}} \geq 0,$$

где знак неравенства относится к неравновесному состоянию, а знак равенства — к равновесному.

Энтропия S , экстенсивное свойство системы, была введена Р. Клаузиусом при анализе материала по тепловым двигателям первоначально в виде так называемой приведенной теплоты, т. е. математически имеем:

$$S = Q/T,$$

где Q — количество тепла, которым обменивается система с окружающей средой при совершении обратимого процесса.

Исходя из этой формулы, легко видеть размерность энтропии: джоуль на Кельвин (Дж/К), а если мы рассматриваем мольную величину, то джоуль, деленный на произведение Кельвина и моль (Дж/(моль · К)).

Энтропия всей системы может быть найдена суммированием значений энтропий всех составных частей системы:

$$S = \sum_k S_k.$$

Клаузиусом было доказано, что, несмотря на то, что теплота зависит от пути процесса, величина отношения теплоты к абсолютной температуре не зависит от пути процесса, т. е. является функцией состояния. Эта функция состояния была названа им энтропией. Бесконечно малое изменение энтропии является полным дифференциалом. Конечное же изменение энтропии в результате какого-то процесса может быть найдено как

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (1.21)$$

Совмещая выражение (1.21) с определительным для энтропии выражением, записанным для бесконечно малых величин,

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

запишем общую формулу для расчета изменения энтропии в ходе процесса:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.22)$$

Формулы (1.21)–(1.22) — основные формулы для расчета энтропии. Раскрыв смысл δQ , в каждом конкретном случае можно рассчитать и изменение энтропии ΔS .

В 1912 г. Макс Планк постулативно высказал утверждение: энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю $S_{(0)} = 0$. Это получило название постулата Планка, или третьего закона термодинамики.

Величину энтропии данной системы нельзя измерить непосредственно на опыте, но ее можно вычислить, пользуясь формулой (1.21).

Эта формула позволяет найти разность энтропий в двух состояниях системы, т. е. изменение энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2.

Изменение энтропии при постоянном давлении можно найти интегрированием частной производной энтропии по температуре при постоянном давлении

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},$$

где C_p — изобарная теплоемкость системы, Дж/К.

$$S_{(p,T_2)} - S_{(p,T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT.$$

После интегрирования имеем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})dT}{T} = \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \end{aligned}$$

Разность энтропий в двух состояниях вычисляется просто, если обратимый переход из одного состояния в другое происходит при постоянной температуре. Это имеет место, например, при

переходах из одного агрегатного состояния в другое, при фазовых переходах. Равновесные фазовые превращения (испарение, плавление, возгонка и т. д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления. Они возможны только при подведении (или отводе) теплоты, затрачиваемой на проведение фазового превращения. Тогда расчет проводится по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L}{T},$$

где L — скрытая теплота фазового превращения.

При постоянном давлении скрытая теплота превращения равна изменению энтальпии, т. е., например, для фазового превращения — испарения

$$\Delta S^{\text{исп}} = \frac{\Delta H^{\text{исп}}}{T^{\text{кип}}},$$

где $\Delta H^{\text{исп}}$ — энтальпия испарения, Дж;

$T^{\text{кип}}$ — температура кипения, К.

Если вещество в указанном диапазоне температур претерпевает фазовое превращение, то общее изменение энтропии будет складываться из нескольких слагаемых. Например, пусть некое условное вещество A переходит из твердого состояния при температуре T_1 в жидкое состояние при температуре T_2 . Из условия задачи видно, что при определенной температуре имеет место фазовое превращение (фазовый переход) — плавление. Находим в справочнике эту температуру, обозначим ее в общем виде $T^{\text{пл}}$. Общее изменение энтропии будет равно сумме трех слагаемых (так называемых вкладов):

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

Первый вклад в общее изменение энтропии — это изменение энтропии при нагреве твердого вещества от температуры T_1 до температуры плавления

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T^{\text{пл}}} \frac{nc_p^{\text{о,тв}}(T)}{T} dT.$$

При температуре плавления твердое состояние переходит в жидкое, при этом наблюдается изменение энтропии. Изменение энтропии при фазовом превращении:

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta h^{\text{о,пл}}}{T^{\text{пл}}}.$$

И наконец, последний вклад в общее изменение энтропии внесет изменение энтропии при дальнейшем нагреве уже образовавшейся жидкости от температуры плавления до температуры T_2 :

$$\Delta S_3 = \int_{T^{\text{пл}}}^{T_2} \frac{nc_p^{\text{о,ж}}(T)}{T} dT.$$

Абсолютная мольная энтропия вещества при температуре T может быть найдена. Например, нас интересует значение мольной энтропии некоторого газообразного вещества. Мы найдем ее как сумму изменений мольной энтропии в следующих процессах: нагрев исследуемого вещества в твердом состоянии от нуля до температуры плавления; процесс плавления; нагрев жидкого вещества до температуры кипения; испарение жидкости; нагрев полученного газообразного вещества до нужной температуры.

$$\begin{aligned} s^{\text{о}}_{(p,T)} = & \int_0^{T^{\text{пл}}} \frac{c_p^{\text{о,тв}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{\text{о,пл}}}{T^{\text{пл}}} + \int_{T^{\text{пл}}}^{T^{\text{кип}}} \frac{c_p^{\text{о,ж}}(T)}{T} dT + \\ & + \frac{\Delta h^{\text{о,исп}}}{T^{\text{кип}}} + \int_{T^{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{\text{о,г}}(T)}{T} dT. \end{aligned} \quad (1.23)$$

В справочных термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К $s^{\text{о}}_{k,298}$. Тогда расчет абсолютного значения энтропии при какой-либо другой температуре (выше, чем 298 К) можно произвести исходя из значения энтропии при 298 К, используя формулу (1.23) и учитывая агрегатное состояние исследуемого вещества при 298 К. Например, известна мольная энтропия вещества k при 298 К. Это вещество при 298 К находится в жидком

состоянии. Абсолютную мольную энтропию этого вещества при температуре T , когда это вещество находится в газообразном состоянии, можно найти по формуле

$$s^o_{(p,T)} = s^o_{298} + \int_{298}^{T^{\text{кип}}} \frac{c_p^{o,j}(T)}{T} dT + \frac{\Delta h^{o,\text{исп}}}{T^{\text{кип}}} + \int_{T^{\text{кип}}}^T \frac{c_p^{o,g}(T)}{T} dT.$$

Далее будут рассмотрены примеры решения типовых задач по этой расчетной работе. Для упрощения записи там, где речь идет об одном чистом веществе, индексы k , указывающие на индивидуальную природу вещества в формулах, приведенных в общем виде, опущены. Эти индексы вновь появляются в формулах тех задач, в которых не одно, а несколько веществ, и где необходимо указать принадлежность свойства именно к конкретному веществу — участнику реакции.

Примеры решения типовых задач расчетной работы

Пример 1.1. Диоксид углерода CO_2 в количестве 100 г находится при нормальных условиях. Считая, что газ ведет себя как идеальный, а мольная изобарная теплоемкость его равна 37,1 Дж/(моль · К), определить количество теплоты, работу расширения и изменение внутренней энергии: а) при изотермном расширении до объема 0,2 м³; б) изобарном расширении до объема 0,2 м³; в) изохорном нагревании до давления 2 атм.

Дано: чистое газообразное вещество CO_2 .

$c_p = 37,1$ Дж/(моль · К); $m = 100$ г = 0,1 кг. $V_2 = 0,2$ м³.

Найти: Q ; A ; ΔU .

Решение. а) При изотермном расширении $\Delta U = Q - A = 0$;

$$A = Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для нахождения начального объема V_1 используем уравнение Менделеева — Клапейрона и соотношение, позволяющее найти число молей вещества через его массу и молярную массу:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{\frac{m}{M}RT_1}{p_1}.$$

Нормальные условия — это температура 0°C и давление 1 атм. Используем значение универсальной газовой постоянной $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, следовательно, подставляем в формулу (1.13) массу (кг), молярную массу (кг/моль), давление (Па), температуру (К):

$$V_1 = \frac{\frac{0,1}{0,044} 8,314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 0,0509 \text{ м}^3.$$

Количество теплоты и работа расширения равны

$$\begin{aligned} A = Q &= \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \frac{0,1}{0,044} 8,314 \cdot 273 \ln \frac{0,2}{0,0509} = 7070 \text{ Дж} = 7,07 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

б) Для изобарного процесса, согласно (1.9),

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = nc_p (T_2 - T_1).$$

Найдем температуру T_2 :

$$pV_2 = nRT_2. \text{ Значит, } T_2 = \frac{pV_2}{nR}; \text{ но } T_1 = \frac{pV_1}{nR}, \text{ следовательно,}$$

$$\begin{aligned} Q &= nc_p \frac{p}{nR} (V_2 - V_1) = \frac{c_p p}{R} (V_2 - V_1) = \\ &= \frac{37,1 \cdot 1,013 \cdot 10^5}{8,314} (0,200 - 0,0509) = 67398 \text{ Дж} = 67,4 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Работа расширения в изобарном процессе, согласно (1.8),

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 (0,200 - 0,0509) = \\ = 15000 \text{ Дж} = 15 \text{ кДж}.$$

Изменение внутренней энергии, согласно первому закону термодинамики для закрытых систем, равно

$$\Delta U = Q - A = 67,4 - 15,0 = 52,4 \text{ кДж}.$$

в) Для изохорного процесса работа расширения равна нулю, $\Delta U_v = Q_v$:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n c_v (T_2 - T_1).$$

Из уравнения состояния $p_2 V = n R T_2$, следовательно, $T_2 = \frac{p_2 V_1}{n R}$;

$T_1 = \frac{p_1 V_1}{n R}$, но $T_1 = \frac{p_1 V_1}{n R}$, следовательно,

$$Q = n c_v (T_2 - T_1) = \frac{n c_v V_1}{n R} (p_2 - p_1) = \frac{n (c_p - R) T_1}{p_1} (p_2 - p_1).$$

Подстановка численных значений дает

$$Q = \Delta U = \frac{(37,1 - 8,314) 273 \cdot \frac{0,1}{0,044}}{1,013 \cdot 10^5} (2,026 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = \\ = 17900 \text{ Дж} = 17,9 \text{ кДж}.$$

Пример 1.2. В контейнер объемом 10 л при 298 К введены 1 моль азота, 2 моля аргона и 3 моля водорода. Вычислите парциальные давления газов, их мольные доли и общее давление газовой смеси.

Дано: азот (1-й газ); аргон (2-й газ); водород (3-й газ).

$V = 10 \text{ л} = 0,01 \text{ м}^3$; $n_1 = 1 \text{ моль}$; $n_2 = 2 \text{ моль}$; $n_3 = 3 \text{ моль}$;
 $T = 298 \text{ К}$.

Найти: $p_1, p_2, p_3, N_1, N_2, N_3, p$.

Решение. Предполагаем, что поведение газов близко к поведению идеальных газов и мы можем применить уравнение состояния идеальных газов и закон Дальтона.

Используем следующие формулы:

$$p_k = \frac{n_k RT}{V}; \quad \sum_k p_k = p; \quad p_k = p N_k.$$

Производим вычисления:

$$p_1 = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,01} = 2,47 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

$$p_2 = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,01} = 4,94 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

$$p_3 = \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,01} = 7,41 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

$$p = 2,47 \cdot 10^5 + 4,94 \cdot 10^5 + 7,41 \cdot 10^5 = 14,82 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

$$N_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{2,47}{14,82} = 0,167;$$

$$N_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{4,94}{14,82} = 0,333;$$

$$N_3 = \frac{p_3}{p} = \frac{7,41}{14,82} = 0,5.$$

Пример 1.3. Изобразите графически зависимость мольной изобарной теплоемкости этиленгликоля от температуры 100 до 300 °С.

Дано: чистое вещество — этиленгликоль.

$$T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ К};$$

$$T_2 = 300 + 273 = 573 \text{ К}.$$

Построить графическую зависимость $c_p = f(T)$.

Решение. Зависимость мольной изобарной теплоемкости веществ от температуры задается температурными рядами вида (1.5)–(1.7). Для того чтобы определить значения коэффициентов температурных рядов, обратимся к справочной литературе. Ниже приведен фрагмент таблицы, на примере которого рассмотрим особенности работы со справочными материалами (см. табл. 1.2).

В табл. 1.2 приведены температурные коэффициенты теплоемкости для двух агрегатных состояний: жидкого и газообразного.

Таблица 1.2

Термодинамические свойства простых веществ и соединений

Вещество	$\Delta h_{k,обр}^{ст} (298),$ кДж/моль	$s_k^{ст} (298),$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{ст} (T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$C_2H_6O_2(ж)$ этиленгликоль	–454,90	167,32	151,0	—	—	—
$C_2H_6O_2(г)$ этиленгликоль	–389,32	323,55	46,26	200,50	–77,90	—

Для того чтобы правильно выбрать величины, необходимо уточнить, в каком агрегатном состоянии находится этиленгликоль в данном интервале температур. Для этого обратимся к табл. 1.3, в которой, кроме данных о термодинамических функциях испарения, приведено и значение температуры кипения. Анализ данных табл. 1.3 показывает, что температура фазового перехода этиленгликоль (жидкость) — этиленгликоль (газ) равна 470,39 К.

Таблица 1.3

**Температуры кипения жидкостей,
мольные измерения энтальпии и энтропии при испарении**

Вещество	Температура кипения, К	$\Delta h^{\text{о, исп}},$ кДж/моль	$\Delta s^{\text{о, исп}},$ Дж/(моль · К)
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ этанол	351,47	39,3	111,8
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ этиленгликоль	470,39	48,6	103,4
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ацетон	329,28	29,107	88,3

Очевидно, что температурный интервал из условия задачи нужно разделить на два интервала. Первый: 373–470,39 К характеризует состояние этиленгликоля в виде жидкости, и зависимость теплоемкости от температуры будет иметь вид (1.6), а второй интервал: 470,39–573 К будет соответствовать газообразному состоянию этиленгликоля, и зависимость теплоемкости от температуры будет иметь вид уравнения (1.7).

С учетом величин, приведенных в табл. 1.2, получаем следующую зависимость мольной изобарной теплоемкости этиленгликоля от температуры:

$$c_p^*(T) = a^* + b^*T + c^*T^2 + c'^*T^{-2} = 151,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$\begin{aligned} c_p^{\text{г}}(T) &= a^{\text{г}} + b^{\text{г}}T + c^{\text{г}}T^2 + c'^{\text{г}}T^{-2} = \\ &= 46,26 + 0,2005T - 77,90 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Нужно внимательно относиться к степеням величин, приведенных в таблицах. Часто степень вносят в «шапку» таблицы. Например, для коэффициента b газообразного этиленгликоля в нашем примере, в табл. 1.2 указано $b \cdot 10^3$, и когда мы находим значение 200,50, то само значение b равно $200,50 \cdot 10^{-3}$.

В рассматриваемой задаче графическая зависимость теплоемкости будет состоять из двух линий, при температуре фазового перехода одна из них будет заканчиваться, другая начинаться (рис. 1.2). Задавая произвольные значения температур в каждом

интервале, легко вычислить значения теплоемкостей и изобразить эти зависимости графически.

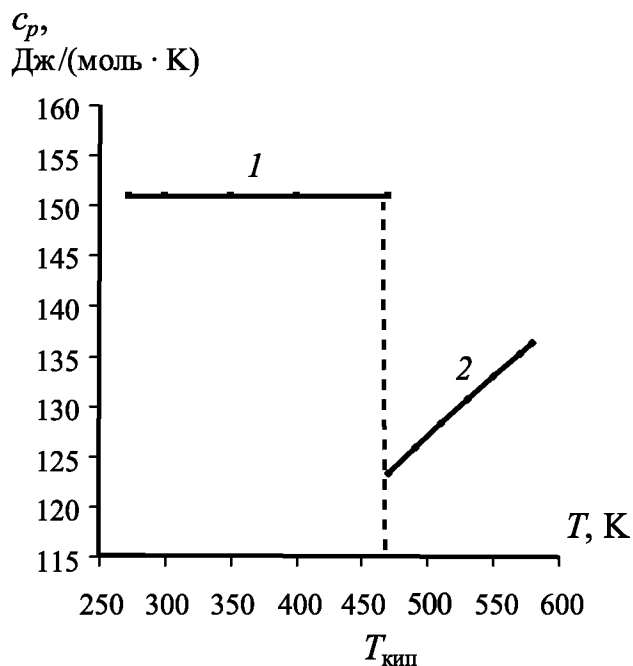


Рис. 1.2. Зависимость мольной изобарной теплоемкости этиленгликоля от температуры:

линия 1 — теплоемкость жидкого этиленгликоля;
линия 2 — теплоемкость газообразного этиленгликоля

Пример 1.4. Вычислите изменение энтропии 1 кг этиленгликоля при его нагреве от температуры 100 до 300 °С.

Дано: чистое вещество — этиленгликоль.

$$T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ К};$$

$$T_2 = 300 + 273 = 573 \text{ К}.$$

Найти ΔS .

Решение. Используя справочную литературу, определим коэффициенты температурных зависимостей теплоемкостей жидкого и газообразного этиленгликоля, температуру фазового превращения $T_{\text{кип}}$ и величину мольной энтропии фазового превращения.

$$c_p^{\text{о,ж}}(T) = a^{\text{ж}} + b^{\text{ж}}T + c^{\text{ж}}T^2 + c'^{\text{ж}}T^{-2} = 151,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$c_p^{o,r}(T) = a^r + b^r T + c^r T^2 + c'^r T^{-2} =$$

$$= 46,26 + 0,2005T - 77,90 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$T_{\text{кип}} = 479,4 \text{ К.}$$

Мольная энтропии испарения $\Delta s^{\text{о,исп}} = 103,4 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$

Производим расчеты:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{кип}}} \frac{nc_p^{o,j}(T)}{T} dT = \int_{373,2}^{479,4} \frac{\frac{m}{M} c_p^{o,j}}{T} dT =$$

$$= \frac{m}{M} c_p^{o,j} \ln \frac{479,4}{373,2} = \frac{1}{0,062} \cdot 151,0 \cdot \ln \frac{479,4}{373,2} = 609,9 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S^{\text{о,исп}} = n \Delta s^{\text{о,исп}} = \frac{1}{0,062} \cdot 103,4 = 1667,7 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \frac{nc_p^{o,r}(T)}{T} dT = na \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{nc}{2}(T_2^2 - T_1^2) =$$

$$= \frac{1}{0,062} 46,26 \ln \frac{573,2}{479,4} + \frac{0,2005}{0,062} \cdot (573,2 - 479,4) -$$

$$- \frac{77,9 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 0,062} \cdot (573,2^2 - 479,4^2) = 374,6 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2652,2 \text{ Дж/К} = 2,65 \text{ кДж/К.}$$

Пример 1.5. Чему равна мольная энтропия чистого этиленгликоля при температуре 350 К?

Дано: чистое вещество — этиленгликоль. $T = 350 \text{ К};$

Найти s_{350}° .

Решение. Формула (1.23) для расчета абсолютного значения энтропии при определенной температуре в рассматриваемом примере упрощается.

В качестве нижнего уровня отсчета можно использовать абсолютное значение энтропии при 298 К и давлении 1 атм. Это справочная величина, она равна $s_{298}^{\circ} = 167,32$ Дж/(моль · К). Выражение для расчета абсолютного значения мольной энтропии этиленгликоля при 350 К будет иметь вид

$$s_{350}^{\circ} = s_{298}^{\circ} + \int_{298}^{350} \frac{c_p^{\circ, \text{ж}}}{T} dT.$$

И при 298 К, и при 350 К этиленгликоль находится в одинаковом фазовом состоянии — жидком, т. е. в температурном интервале 298–350 К нет фазовых превращений.

Мольная изобарная теплоемкость жидкого этиленгликоля в исследуемом температурном интервале постоянна и равна $c_p^{\circ, \text{ж}}(T) = 151,0$ Дж/(моль · К).

$$s_{350}^{\circ} = s_{298}^{\circ} + c_p^{\circ, \text{ж}} \ln \frac{350}{298} = 167,32 + 151 \ln \frac{350}{298} = 191,6 \text{ Дж / (моль · К)}.$$

Пример 1.6. Вывести уравнение зависимости мольной энтропии от температуры для газообразного бензола при давлении 1 атм в диапазоне температур от 298 К до 1000 К. Определить величину стандартной мольной изобарной теплоемкости бензола при 500 К двумя способами.

Дано: чистое вещество — бензол.

$T = 500$ К; $p = 1$ атм.

Найти: уравнение $s = f(T)$; c_p .

Решение. Зависимость мольной энтропии вещества от температуры можно найти после интегрирования выражений

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2 + c'T^{-2})}{T} dT. \quad (1.24)$$

Слева в уравнении (1.24) стоит разность $\Delta s = s_2 - s_1$. Если в качестве первого состояния вещества выбрать его состояние при 298 К и 1 атм, то величину мольной энтропии (s_1) этого вещества легко найти в справочнике.

Тогда из уравнения (1.24) получим

$$s_2 = s_1 + a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \quad (1.25)$$

Уравнения (1.25) — это уже зависимость мольной энтропии от температуры, но ее нужно обязательно преобразовать, учитывая, что известно числовое значение s_1 , а также значение $T_1 = 298$ К. Необходимо учитывать, что уравнение (1.25) написано в общем виде, поэтому включает и эмпирический коэффициент c , и эмпирический коэффициент c' . Когда уравнение будет записано для конкретного вещества, тогда в зависимости от природы этого вещества в уравнении будет слагаемое или с коэффициентом c (для органических веществ), или с коэффициентом c' (для неорганических веществ).

В рассматриваемой задаче имеем следующие данные:

Вещество	$\Delta h_{\text{обр}, 298}^\circ$, кДж/моль	s_{298}° , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$\frac{c'}{10^{-5}}$
C_6H_6 (г) бензол	82,93	269,2	-21,09	400,12	-169,87	—

Следовательно, энтропия газообразного бензола при любой произвольной температуре T

$$s_T^\circ = s_{298}^\circ + a \ln \frac{T}{298} + b(T - 298) + \frac{c}{2}(T^2 - 298^2).$$

После подстановки числовых значений для коэффициентов и преобразований (суммирование всех слагаемых, не включающих

в себя температуру T) имеем выражение температурной зависимости мольной энтропии газообразного бензола:

$$s_T^o = 269,2 + (-21,09) \ln \frac{T}{298} + 0,40012(T - 298) + \frac{-0,00016987}{2}(T^2 - 298^2).$$

$$s_T^o = 132,83 - 21,09 \ln T + 0,4T - 8,5 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (1.26)$$

Используя уравнение (1.26), можно графически изобразить зависимость мольной энтропии газообразного бензола от температуры (рис. 1.3), задавая произвольные значения температуры, а далее по этой зависимости определить величину изобарной теплоемкости бензола при температуре 500 К.

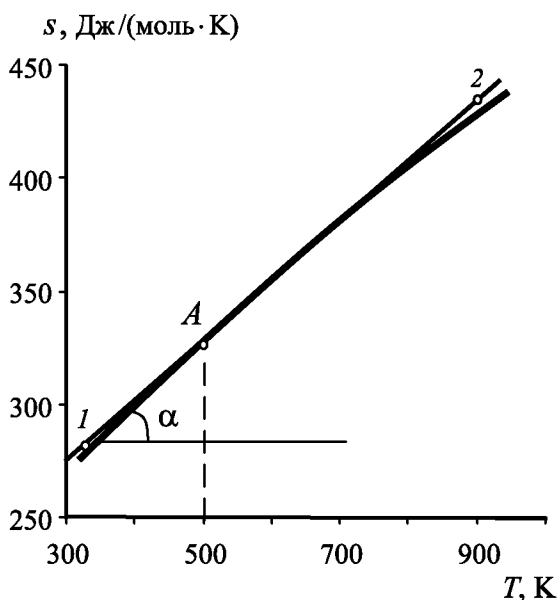


Рис. 1.3. Зависимость мольной энтропии бензола от температуры

Мольная изобарная теплоемкость связана с частной производной энтропии по температуре следующей формулой:

$$c_p^o = T \left(\frac{\partial s^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

Следовательно, для того чтобы графически найти теплоемкость, нужно определить частную производную зависимости энтропии от температуры в точке, соответствующей 500 К. Графически производную находят, проводя к интересующей нас точке на кривой касательную, а затем определяя угловой коэффициент этой касательной. Уравнение касательной можно представить в виде

$$y = ax + b.$$

Для нашего частного случая в качестве функции y будет выступать мольная энтропия чистого бензола $y \equiv s^\circ$, в качестве переменной будет температура $x \equiv T$. Чтобы найти угловой коэффициент касательной a , нужно взять на прямой две достаточно удаленные друг от друга точки на касательной (или на прямой, если зависимость линейна) и определить их координаты.

Угловой коэффициент численно равен тангенсу угла наклона прямой:

$$a = \left(\frac{\partial s^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_k} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(s^\circ)_1 - (s^\circ)_2}{(T)_1 - (T)_2} = \frac{434 - 276}{900 - 320} = 0,272.$$

Подчеркнем, что угловой коэффициент касательной *численно* равен тангенсу угла наклона, который не имеет размерности, но сам угловой коэффициент — величина размерная. $[a] = \text{Дж/моль} \cdot \text{К}^2$.

Затем находим изобарную теплоемкость по формуле

$$c_p^\circ = aT,$$

где T — температура, соответствующая точке кривой, к которой была проведена касательная.

$$c_p^\circ = aT = 0,272 \cdot 500 = 136,2 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Из анализа рис. 1.3 видно, что зависимость энтропии от температуры имеет слабо выраженную кривизну, и если точек для построения кривой мало, то кажется, что такую зависимость можно описать прямой линией. Однако зависимость мольной энтропии от температуры — это все-таки кривая линия, и к ней

можно провести касательную. Рекомендованный шаг по температуре для построения зависимости обычно составляет 50 К. В случае, если какой-то участок зависимости носит явно линейный характер, угловой коэффициент касательной будет совпадать с угловым коэффициентом самой линии.

Другой способ определения мольной изобарной теплоемкости газообразного бензола расчетный — по формуле температурной зависимости изобарной теплоемкости, которая имеет вид

$$c_p^\circ(T) = -21,09 + 0,4T - 0,000169T^2.$$

По этому способу мольная изобарная теплоемкость бензола при 500 К равна 136,66 Дж/(моль · К). Значения теплоемкости, вычисленные разными способами, близки.

Пример 1.7. Чему равны изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при испарении 2 кг тетрахлорметана при нормальной температуре кипения $T^{\text{кип}}$, если мольная энтальпия испарения равна 30,02 кДж/моль?

Дано: чистое вещество CCl_4 . $M = 0,154$ кг/моль.

$m = 2$ кг; $\Delta h^{\text{исп}} = 30,02$ кДж/моль.

Найти: $\Delta H^{\text{исп}}$, $\Delta S^{\text{исп}}$, $\Delta G^{\text{исп}}$.

Решение. Нормальная температура кипения — это температура кипения при давлении 1 атм. Это справочная величина, она равна $76,6^\circ\text{C} = 349,75$ К.

Изменение энтропии при испарении найдем по формуле

$$\Delta S^{\text{исп}} = \frac{\Delta H^{\text{исп}}}{T^{\text{кип}}},$$

где $\Delta H^{\text{исп}}$ — энтальпия испарения, Дж;

$T^{\text{кип}}$ — температура кипения, К.

Полная энтальпия испарения равна $\Delta H^{\text{исп}} = n\Delta h^{\text{исп}} = \frac{m}{M}\Delta h^{\text{исп}}$.

$$\Delta H^{\text{исп}} = \frac{2}{0,154} 30020 = 389870 \text{ Дж}.$$

Следовательно, изменение энтропии при испарении равно

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{m \Delta h_{\text{исп}}}{M T_{\text{кип}}} = \frac{2 \cdot 30020}{0,154 \cdot 349,75} = 1114,71 \text{ Дж/К}.$$

Изменение энергии Гиббса при испарении найдем по определенной формуле для этой функции:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 389870 - 1114,71 \cdot 349,75 = 0.$$

Пример 1.8. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2 : а) обратимо; б) против внешнего давления p .

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти по формуле

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Поскольку расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -n R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

б) Энтропия — функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс — обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Но энтропия окружающей среды будет другой. Ее можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{Q_{\text{окр}}}{T} = -\frac{A_{\text{расш}}}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}.$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного

внешнего давления, равна $A = -p(V_2 - V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Пример 1.9. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при -5°C . Энтальпия плавления льда при 0°C равна 6008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды считать в данном диапазоне температур постоянными и равными 34,7 и 75,3 Дж/(моль · К) соответственно.

Дано: чистая вода H_2O . $M = 0,018$ кг/моль; $m = 1000$ г; $T = -5 + 273 = 268$ К.

$\Delta h^{\text{пл}} = 6008$ Дж/моль. $c_p^{\text{ж}} = 75,3$ Дж/(моль · К);

$c_p^{\text{тв}} = 34,7$ Дж/(моль · К).

Найти: ΔS .

Решение. Необратимый процесс замерзания воды при температуре -5°C можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

- 1) нагревание воды от -5°C до температуры замерзания (0°C);
- 2) замерзание воды при 0°C ;
- 3) охлаждение льда от 0 до -5°C .

Изменение энтропии системы в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{кр}}} \frac{nc_p^{\text{ж}}}{T} dT = \frac{1}{0,018} 75,3 \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{кр}}}^{T_1} \frac{nc_p^{\text{тв}}}{T} dT = \frac{1}{0,018} 34,7 \ln \frac{268}{273} = -35,6 \text{ Дж/К}.$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода. Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется.

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta h^{\text{кр}}}{T^{\text{кр}}} = \frac{n(\Delta h^{\text{пл}})}{T^{\text{кр}}} = -\frac{1}{0,018} \frac{6008}{273} = -1223 \text{ Дж/К.}$$

Поскольку энтропия — функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1181 \text{ Дж/К.}$$

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем увеличение больше, чем 1181 Дж/К, в результате энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

Пример 1.10. Рассчитать значение теплового эффекта для газовой реакции, протекающей при 298 К между идеальными газами $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, вывести уравнение температурной зависимости стандартной мольной энтальпии реакции в интервале температур 400–1000 К и постоянном давлении 1 атм и найти значение стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции при 500 К двумя способами: расчетным и графическим по зависимости стандартной мольной энтальпии реакции от температуры.

Дано: газовая реакция $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

$T_1 = 400 \text{ К}; T_2 = 1000 \text{ К. } p = 1 \text{ атм} = \text{const.}$

Найти: $\Delta_r h^\circ = f(T); \Delta_r c_{p,500}^\circ$.

Решение. Решение данной задачи нужно начать с поиска необходимых справочных данных. Записать их удобно в табл. 1.4. В эту же таблицу включен столбец, в котором нужно будет указать стехиометрическое число ν_k вещества k — участника рассматриваемой реакции.

Таблица 1.4

Термодинамические свойства участников реакции

Вещество	ν_k	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^\circ$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $c_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
CH ₃ OH	–1	–201,00	15,28	105,2	–31,04	—
O ₂	–1,5	0	31,46	3,39	—	–3,77
CO ₂	1	–393,51	44,14	9,04	—	–8,54
H ₂ O	2	–242,81	30	10,71	—	0,33

Такая форма записи справочных величин позволяет представить их кратко и сделать удобными дальнейшие расчеты. Заполнять подобную таблицу следует очень аккуратно, обращая внимание на знаки коэффициентов и степени, которые обычно внесены в «головку» таблицы.

Формула для расчета стандартного теплового эффекта реакции при 298 К (или стандартной мольной энтальпии реакции при 298 К) — это формула (1.14):

$$\Delta_r h_{(298)}^\circ = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}, 298}^\circ.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r h_{(298)}^\circ &= (-1) \cdot (-201,00) + (-1,5) \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-242,81) = \\ &= -676,13 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Для получения уравнения зависимости теплового эффекта реакции от температуры необходимо получить зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры, т. е. $\Delta_r c_p^\circ = f(T)$ — уравнение (1.18).

Рассчитываем суммы по коэффициентам температурного ряда стандартных мольных изобарных теплоемкостей веществ k -участников реакции.

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k = (-1) \cdot 15,28 + (-1,5) \cdot 31,36 + 44,14 + 2 \cdot 30 =$$

$$= 41,67 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k = (-1) \cdot 105,2 \cdot 10^{-3} + (-1,5) \cdot 3,39 \cdot 10^{-3} +$$

$$+ 9,04 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10,71 \cdot 10^{-3} = -0,0798 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}^2).$$

$$\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k = (-1) \cdot (-31,04 \cdot 10^{-6}) + (-1,5) \cdot 0 + 0 + 2 \cdot 0 =$$

$$= 3,104 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot / (\text{моль} \cdot \text{К}^3).$$

$$\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k = (-1) \cdot 0 + (-1,5) \cdot (-3,77) \cdot 10^5 +$$

$$+ (-8,54 \cdot 10^5) + 2 \cdot 0,33 \cdot 10^5 = -2,225 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К} / \text{моль}.$$

Зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры имеет вид

$$\Delta_r c_p^0 = 41,67 - 0,0798T + 3,104 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,225 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1.27)$$

Зависимость теплового эффекта от температуры найдем по уравнению Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial \Delta_r h^0}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p^0.$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\Delta_r h_{(T)}^0 = \Delta_r h_{(298)}^0 + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT.$$

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{ст}} = \Delta_r h_{(298)}^{\text{ст}} + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) +$$

$$+ \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

Подстановка числовых значений приводит к следующему уравнению:

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{ст}} = -676130 + 41,67(T - 298) + 0,5 \cdot (-0,0798)(T^2 - 298^2) + \\ + 0,333 \cdot 3,104 \cdot 10^{-5} (T^3 - 298^3) - (-2,225 \cdot 10^5)(1/T - 1/298) .$$

Преобразование последнего уравнения приводит к выражению зависимости стандартного теплового эффекта реакции от температуры:

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{ст}} = -685914 + 41,67T - 0,0399T^2 + \\ + 1,034 \cdot 10^{-5} T^3 + 2,225 \cdot 10^5 / T .$$

Подстановка в это уравнение температуры с шагом 100 К позволяет вычислить стандартные тепловые эффекты при разных температурах и построить затем графическую зависимость стандартного теплового эффекта от температуры (рис. 1.4).

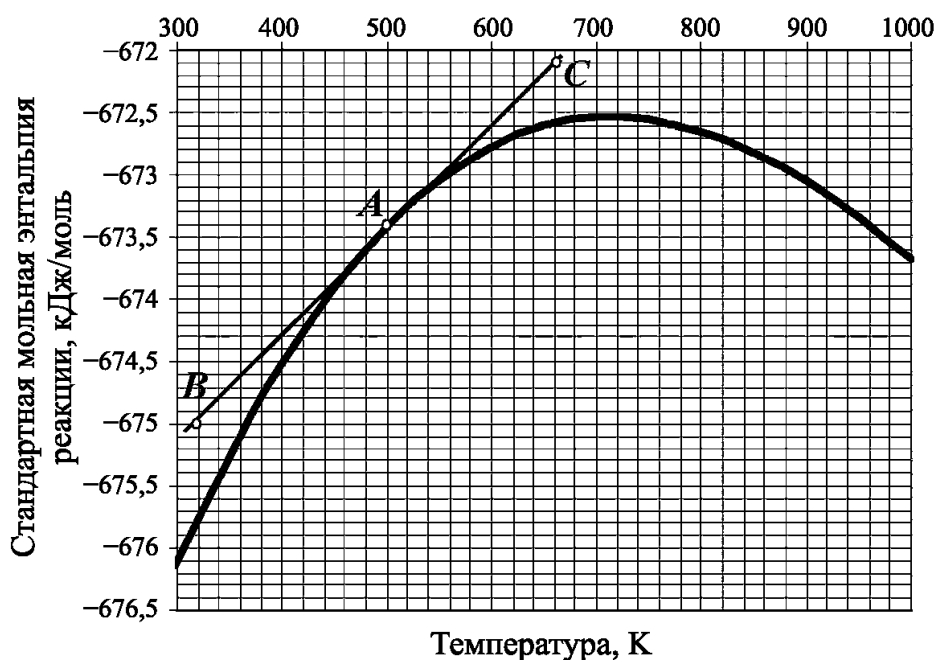


Рис. 1.4. Зависимость стандартной молярной энтальпии реакции от температуры

Для графического определения изобарной мольной теплоемкости реакции находим на кривой зависимости точку, соответствующую температуре 500 К (точка *A*) и проводим в этой точке касательную к линии зависимости стандартной мольной энтальпии реакции от температуры: линию *BC*. Определяем координаты двух удаленных друг от друга точек, лежащих на касательной.

Точка *B* имеет координаты:

$$\Delta_r h_{(B)}^{\circ} = -675000 \text{ Дж/моль}; T_{(B)} = 320 \text{ К}.$$

Точка *C* имеет координаты:

$$\Delta_r h_{(C)}^{\circ} = -672100 \text{ Дж/моль}; T_{(C)} = 660 \text{ К}.$$

Производим расчет углового коэффициента касательной. Он численно равен тангенсу угла наклона к положительной оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta_r h_{(B)}^{\circ} - \Delta_r h_{(C)}^{\circ}}{T_{(B)} - T_{(C)}} = \frac{-675000 - (-672100)}{320 - 660} = 8,53.$$

Угловым коэффициентом является размерной величиной, его размерность Дж/(моль · К).

Угловым коэффициентом касательной, проведенной к зависимости стандартной мольной энтальпии реакции от температуры, равен частной производной

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial \Delta_r h^{\circ}}{\partial T} \right)_p,$$

а это, в свою очередь, по определению стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции. Следовательно, определенная графическим способом стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции равна

$$\Delta_r c_p^{\circ} = \left(\frac{\partial \Delta_r h^{\circ}}{\partial T} \right)_p = 8,53 \text{ Дж / (моль · К)}.$$

Расчетным способом вычислим стандартную мольную изобарную теплоемкость реакции по уравнению (1.27):

$$\Delta_r c_p^\circ = 41,67 - 0,0798 \cdot 500 + 3,104 \cdot 10^{-5} \cdot 500^2 - \\ - 2,225 \cdot 10^5 \cdot 500^{-2} = 8,64 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Сравнение показывает, что определенные графическим и расчетным способами стандартные мольные изобарные теплоемкости реакции практически совпадают.

Задачи для расчетной работы

Задачи 1.1.1–1.1.20

При нормальных условиях имеется газ, ведущий себя как идеальный (табл. 1.5). Масса газа m . Найти работу расширения A , количество теплоты Q и изменение внутренней энергии ΔU при протекании следующих процессов: а) изотермическое расширение до объема V (см. табл. 1.5); б) изобарическое расширение до объема V (см. табл. 1.5); в) изохорное нагревание до давления 2 атм.

Таблица 1.5

Данные для задач 1.1.1–1.1.20

№ задачи	Газ	Масса m , кг	Объем V , м ³
1.1.1	N ₂	0,1	0,2
1.1.2	Ar	0,05	0,2
1.1.3	He	0,1	0,2
1.1.4	N ₂	0,1	0,25
1.1.5	He	0,05	0,15
1.1.6	He	0,1	0,25
1.1.7	N ₂	0,1	0,3
1.1.8	Ar	0,06	0,1
1.1.9	He	0,06	0,2

Окончание табл. 1.5

№ задачи	Газ	Масса m , кг	Объем V , м ³
1.1.10	N ₂	0,20	0,25
1.1.11	O ₂	0,15	0,3
1.1.12	Ne	0,1	0,3
1.1.13	H ₂	0,01	0,2
1.1.14	O ₂	0,15	0,25
1.1.15	Ne	0,1	0,25
1.1.16	H ₂	0,01	0,15
1.1.17	O ₂	0,2	0,25
1.1.18	Xe	0,06	0,13
1.1.19	H ₂	0,005	0,11
1.1.20	O ₂	0,1	0,14

Задачи 1.2.1 —1.2.20

При 298 К в контейнер объемом V (табл. 1.6) введены газ A , массой m_A и газ B массой m_B . Найдите парциальные давления газов в смеси, общее давление и молярные доли газов.

Таблица 1.6

Данные для задач 1.2.1–1.2.20

№ задачи	V , л	Газ A	m_A , г	Газ B	m_B , г
1.2.1	10	Азот	150	Аргон	60
1.2.2	10	Кислород	170	Аргон	60
1.2.3	10	Водород	12	Аргон	60
1.2.4	10	Азот	150	Водород	30
1.2.5	10	Азот	150	Кислород	50
1.2.6	9	Азот	150	Аргон	80
1.2.7	9	Кислород	170	Аргон	80
1.2.8	9	Водород	12	Аргон	80

№ задачи	V , л	Газ A	m_A , г	Газ B	m_B , г
1.2.9	9	Азот	150	Водород	40
1.2.10	9	Азот	150	Кислород	50
1.2.11	8	Азот	150	Аргон	60
1.2.12	8	Кислород	170	Аргон	60
1.2.13	8	Водород	12	Аргон	60
1.2.14	8	Азот	150	Водород	30
1.2.15	8	Азот	150	Кислород	50
1.2.16	7	Азот	150	Аргон	80
1.2.17	7	Кислород	170	Аргон	80
1.2.18	7	Водород	12	Аргон	80
1.2.19	7	Азот	150	Водород	40
1.2.20	7	Азот	150	Кислород	50

Задачи 1.3.1–1.3.20

Изобразите графически температурную зависимость мольной изобарной теплоемкости выбранного согласно табл. 1.7 вещества в интервале температур от T_1 до T_2 . Воспользуйтесь справочными материалами, приведенными в Прил. 1, для определения коэффициентов температурного ряда мольной изобарной теплоемкости; в Прил. 2 — для определения температуры фазового перехода и величины мольной энтропии фазового перехода.

Задачи 1.4.1–1.4.20

Вычислите изменение энтропии и энтальпии 1 кг вещества (см. табл. 1.7) при его нагреве от температуры T_1 до T_2 . Воспользуйтесь справочными материалами, приведенными в Прил. 1, для определения коэффициентов температурного ряда мольной изобарной теплоемкости; в Прил. 2 — для определения температуры фазового перехода и величины мольной энтропии фазового перехода.

Таблица 1.7

Данные для задач 1.3.1–1.3.20 и 1.4.1–1.4.20

№ задачи	Вещество	T_1 , К	T_2 , К
1.3.1; 1.4.1	Ацетон	273	400
1.3.2; 1.4.2	Этанол	273	400
1.3.3; 1.4.3	Метанол	273	400
1.3.4; 1.4.4	Толуол	273	460
1.3.5; 1.4.5	о-ксилол	350	600
1.3.6; 1.4.6	Вода	280	420
1.3.7; 1.4.7	Циклогексан	280	400
1.3.8; 1.4.8	Гексан	280	400
1.3.9; 1.4.9	Бутанол	280	480
1.3.10; 1.4.10	Бензол	280	450
1.3.11; 1.4.11	Толуол	280	500
1.3.12; 1.4.12	Сульфурилхлорид	280	600
1.3.13; 1.4.13	Перекись водорода	380	620
1.3.14; 1.4.14	Хлорбензол	380	600
1.3.15; 1.4.15	Пентан	280	400
1.3.16; 1.4.16	Сульфурилхлорид	280	460
1.3.17; 1.4.17	Пиридин	380	600
1.3.18; 1.4.18	Пропанол	280	600
1.3.19; 1.4.19	Муравьиная кислота	280	600
1.3.20; 1.4.20	Анилин	380	560

Задачи 1.5.1– 1.5.20

Найдите абсолютное значение энтропии 1 моля вещества (табл. 1.8) при температуре T . Воспользуйтесь справочными материалами, приведенными в Прил. 1, для определения коэффициентов температурного ряда мольной изобарной теплоемкости; в Прил. 2 — для определения температуры фазового перехода и величины мольной энтропии фазового перехода.

Таблица 1.8

Данные для задач 1.5.1–1.5.20

№ задачи	Вещество	T , К
1.5.1	Сульфурилхлорид SO_2Cl_2	600
1.5.2	Перекись водорода H_2O_2	620
1.5.3	Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	600
1.5.4	Пентан C_5H_{12}	400
1.5.5	Сульфурилхлорид SO_2Cl_2	460
1.5.6	Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	600
1.5.7	Пропанол $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	350
1.5.8	Муравьиная кислота CH_2O_2	360
1.5.9	Анилин $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	560
1.5.10	Хлороформ CHCl_3	480
1.5.11	Дихлорметан CH_2Cl_2	500
1.5.12	Тетрахлорметан CCl_4	440
1.5.13	Хлорид фосфора (III) PCl_3	600
1.5.14	Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	600
1.5.15	Ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	400
1.5.16	Этанол $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	400
1.5.17	Метанол CH_4O	400
1.5.18	Толуол C_7H_8	460
1.5.19	<i>o</i> -ксилол C_8H_{10}	600
1.5.20	Вода H_2O	500

Задачи 1.6.1–1.6.20

Найдите стандартную мольную энтальпию системы, в которой при 298 К и 1 атм протекает следующая газовая реакция (табл. 1.9).

Таблица 1.9

Данные для задач 1.6.1–1.6.20, 1.7.1–1.7.20, 1.8.1–1.8.20

№ задачи	Реакция	T, К
1.6.1; 1.7.1; 1.8.1	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	700
1.6.2; 1.7.2; 1.8.2	$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$	600
1.6.3; 1.7.3; 1.8.3	$CH_3COOH \rightarrow 2CO + 2H_2$	800
1.6.4; 1.7.4; 1.8.4	$C_8H_{18} \rightarrow n-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	500
1.6.5; 1.7.5; 1.8.5	$C_8H_{18} \rightarrow m-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	600
1.6.6; 1.7.6; 1.8.6	$C_8H_{18} \rightarrow o-C_6H_4(CH_3)_2 + 4H_2$	500
1.6.7; 1.7.7; 1.8.7	$CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow 1\text{-бутен} + H_2$	700
1.6.8; 1.7.8; 1.8.8	$CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow \text{цис-2 бутен} + H_2$	800
1.6.9; 1.7.9; 1.8.9	$CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow \text{транс-2 бутен} + H_2$	600
1.6.10; 1.7.10; 1.8.10	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	500
1.6.11; 1.7.11; 1.8.11	$C_6H_{12(\text{цикл})} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	600
1.6.12; 1.7.12; 1.8.12	$C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow 2 \text{ } n\text{-}C_6H_{14}$	800
1.6.13; 1.7.13; 1.8.13	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	700
1.6.14; 1.7.14; 1.8.14	$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3H_2$	700
1.6.15; 1.7.15; 1.8.15	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	800
1.6.16; 1.7.16; 1.8.16	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	800
1.6.17; 1.7.17; 1.8.17	$C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow 2 \text{ } n\text{-}C_6H_{14}$	800
1.6.18; 1.7.18; 1.8.18	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	500
1.6.19; 1.7.19; 1.8.19	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	600
1.6.20; 1.7.20; 1.8.20	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	600

Задачи 1.7.1–1.7.20

Получите уравнения температурных зависимостей стандартной мольной изобарной теплоемкости и стандартного мольного теплового эффекта реакции (см. табл. 1.9), протекающей в системе при постоянном давлении 1 атм.

Задачи 1.8.1–1.8.20

Изобразите графически зависимость стандартного мольного теплового эффекта газовой реакции (см. табл. 1.9) от температуры в интервале от 298 К до 1000 К. Определите двумя способами (расчетным и графическим) значение стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции при температуре T .

Контрольные вопросы для самоподготовки к защите расчетной работы

1. Дайте классификацию термодинамических систем и процессов. Приведите примеры. Что такое интенсивные и экстенсивные свойства?
2. Почему нельзя определить абсолютные значения внутренней энергии? Энтальпии?
3. Что такое теплота? Работа? Является ли бесконечно малое количество этих величин точным дифференциалом? Почему?
4. Что такое теплоемкость? К какому классу интенсивных или экстенсивных величин она относится?
5. Что такое изобарная теплоемкость? Изохорная теплоемкость?
6. Чему равна теплоемкость идеального газа? Связь между изобарной мольной теплоемкостью и изохорной мольной теплоемкостью для идеального газа?
7. Сформулируйте первый закон термодинамики.
8. Сформулируйте второй закон термодинамики.
9. Как можно рассчитать изменение энтропии при обратимом нагревании системы?
10. Как рассчитывают изменение энтропии при фазовом превращении?
11. Как можно найти абсолютное значение энтропии?
12. От каких факторов зависит теплоемкость системы? Приведите в общем виде температурный ряд теплоемкости.
13. Сформулируйте закон Гесса.
14. Покажите, как линейная комбинация реакций образования веществ из простых веществ приводит к возможности расчета стандартных мольных тепловых эффектов реакции.
15. Что такое стандартное состояние?
16. Что такое стандартная мольная энтальпия образования вещества?

2. РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ

Расчетная работа «Расчет характеристик гомогенных систем» соответствует второму разделу рабочей программы курса физической химии «Гомогенные системы».

Теоретические основы расчетной работы

Теоретический материал, на базе которого необходимо выполнить расчетную работу, включает изучение следующих позиций: *гомогенные однокомпонентные системы; идеальный газ; соотношение между термодинамическими функциями идеального газа.*

Гомогенные системы бывают однокомпонентными и многокомпонентными. В рамках данной расчетной работы возможно решение задач и для однокомпонентных и для многокомпонентных систем, но изложение теоретического материала будет сформировано таким образом, что в данном разделе речь пойдет об однокомпонентных системах. Если преподаватель будет формировать задание на расчетную работу с учетом задач про многокомпонентные гомогенные системы, то их нужно будет взять из следующего раздела.

Гомогенная однокомпонентная система — это либо чистый газ, либо чистое конденсированное (жидкое или твердое) вещество. Чистое вещество принято обозначать верхним правым индексом «о», например m_k^o и V_k^o — масса и объем чистого вещества k .

Между интенсивными и экстенсивными величинами, характеризующими чистое вещество, существуют определенные соотношения. Если экстенсивное свойство E , характеризующее систему

массой m , разделить на эту массу, то получится удельное свойство $e_{\text{уд}}$, т. е.

$$e_{\text{уд},k} = \frac{E_k}{m_k}.$$

Например, при делении объема чистого вещества вида k на массу этого вещества получаем удельный объем чистого вещества вида k :

$$v_{\text{уд},k}^{\circ} = \frac{V_k^{\circ}}{m_k^{\circ}}.$$

Если экстенсивное свойство разделить на объем, то полученная интенсивная величина называется плотностью этого свойства. Это может быть плотность массы (часто это свойство называют просто плотностью):

$$\rho_k^{\circ} = \frac{m_k^{\circ}}{V_k^{\circ}}.$$

Легко видеть, что удельный объем чистого вещества вида k обратно пропорционален плотности массы чистого вещества вида k :

$$v_{\text{уд},k}^{\circ} = \frac{1}{\rho_k^{\circ}}.$$

Если экстенсивное свойство, характеризующее некую систему, разделить на число молей этой системы, то получится мольное значение этого свойства. Так, например, мольный объем чистого вещества k равен

$$v_k^{\circ} = \frac{V_k^{\circ}}{n_k^{\circ}},$$

а мольная масса вещества k равна

$$M_k = \frac{m_k^{\circ}}{n_k^{\circ}}.$$

Из анализа соотношений видно, что мольный и удельный объемы чистого вещества k связаны следующей формулой:

$$v_k^{\circ} = M_k v_{\text{уд},k}^{\circ}.$$

Термодинамические характеристики чистого идеального газа

К термодинамическим характеристикам гомогенных систем можно отнести такие функции, как внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Простейшей гомогенной однокомпонентной системой является идеальный газ. Рассмотрим, как можно рассчитать характеристики этой системы (чистого идеального газа) в разных процессах, и выясним, от каких факторов зависят основные термодинамические функции: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса.

Мольная энергия Гиббса чистого идеального газа g_k° совпадает с химическим потенциалом чистого вещества k μ_k° :

$$g_k^{\circ} = \left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_i} = \mu_k^{\circ} = \mu_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]},$$

где μ_k^x — стандартный химический потенциал чистого вещества k ; p , $[p]$ — давление в системе и размерность давления.

Изменение мольной энергии Гиббса чистого идеального газа вида k при переходе его из состояния 1 (p_1 , T_1) в состояние 2 (p_2 , T_2) найдем по формулам

$$\Delta g_k^{\circ} = g_{k2}^{\circ} - g_{k1}^{\circ};$$

$$g_{k2}^{\circ} = h_{k2}^{\circ} - T_2 s_{k2}^{\circ};$$

$$g_{k1}^{\circ} = h_{k1}^{\circ} - T_2 s_{k1}^{\circ};$$

$$\Delta g_k^{\circ} = \Delta h_k^{\circ} - s_{k1}^{\circ} (T_2 - T_1) - T_2 \Delta s_k^{\circ}.$$

Полное изменение энергии Гиббса: $\Delta G^{\circ} = n \Delta g_k^{\circ}$.

Мольную энтропию чистого идеального газа найдем из формулы

$$\left(\frac{\partial g_k^o}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_k^o}{\partial T}\right)_p = -s_k^o,$$

где мольная энтропия чистого вещества вида k находится как

$$s_k^o = - \left[\frac{\partial \left(\mu_k^x(T) + RT \ln \frac{p}{[p]} \right)}{\partial T} \right]_p =$$

$$= - \left(\frac{\partial \mu_k^x(T)}{\partial T} \right) - R \ln \frac{p}{[p]} = s_k^x(T) - R \ln \frac{p}{[p]}.$$

Изменение мольной энтропии идеального газа при переходе его из состояния 1 (p_1, T_1) в состояние 2 (p_2, T_2) находят по формуле

$$\Delta s_k^o = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p,k}^o(T)}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(-\frac{R}{p} dp \right).$$

Рассмотрим принципы расчета изменений энтропии чистого идеального газа. Известно, что внутренняя энергия связана с изохорной теплоемкостью соотношением $dU = C_v dT$.

Для закрытой системы без химического превращения фундаментальное уравнение Гиббса запишется как

$$dU = TdS - pdV.$$

Выразим в явном виде зависимость $S = f(U, V)$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV,$$

$$\text{или } dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (2.1)$$

В зависимости от того, какие переменные мы примем за независимые в данном уравнении, у нас получится три разных выражения для расчета изменения энтропии идеального газа при переходе из одного состояния в другое. Примем для простоты, что теплоемкость не зависит от температуры в исследуемом интервале температур (от T_1 до T_2), т. е. $c_v = \text{const}$, а мольная теплоемкость связана с полной теплоемкостью системы соотношением

$$C_v = nc_v,$$

где n — число молей вещества в системе, моль;

c_v — мольная изохорная теплоемкость, Дж/(К · моль).

1. Независимые переменные T и V .

Из уравнения (2.1) с использованием уравнения состояния идеального газа $pV = nRT$ получим уравнение

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV,$$

которое после интегрирования в пределах от T_1 до T_2 и от V_1 до V_2 примет вид

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.2)$$

2. Независимые переменные p и T .

Выразим в (2.1) объем через давление и температуру, тогда

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + \frac{nR}{\left(\frac{T}{p}\right)} d\left(\frac{T}{p}\right).$$

Интегрирование этого уравнения дает другую форму выражения энтропии:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{\frac{T_2}{p_2}}{\frac{T_1}{p_1}} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.3)$$

3. Независимые переменные p и V .

Используя уравнение состояния идеального газа, выразим температуру через давление и объем и преобразуем уравнение (2.1):

$$dS = nc_v \frac{d(pV)}{(pV)} + \frac{nR}{V} dV.$$

Отсюда после интегрирования получаем выражение

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nc_v \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.4)$$

Мольная энтальпия идеального газа вида k находится из соотношения

$$h_k^o = \mu_k^o - T \left(\frac{\partial \mu_k^o}{\partial T} \right)_p.$$

После подстановки в эту формулу выражения для химического потенциала получим

$$\begin{aligned} h_k^o &= \mu_k^x(T) - RT \ln \frac{p}{[p]} - T \left(\frac{\partial \mu_k^x(T)}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial RT \ln \frac{p}{[p]}}{\partial T} \right)_p = \\ &= \mu_k^x(T) - T \left(-s_k^x(T) \right) + RT \ln \frac{p}{[p]} - TR \ln \frac{p}{[p]}. \end{aligned}$$

Анализ полученного уравнения показывает, что энтальпия идеального газа является функцией только одной переменной — температуры. И как бы не изменялись при этом давление и объем при переходе из начального состояния газа в конечное, изменение энтальпии все равно определяется только изменением температуры.

Изменение мольной энтальпии идеального газа при переходе его из состояния 1 (p_1, T_1) в состояние 2 (p_2, T_2) равно

$$\Delta h_k^o = \int_1^2 c_{p,k}^o(T) dT.$$

Мольный объем идеального газа можно вычислить по соотношениям:

$$\left(\frac{\partial \mu_k^o}{\partial p} \right)_T = v_k^o = \Delta v_k^o = v_{k,2}^o - v_{k,1}^o = R \left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right)$$

Мольная внутренняя энергия идеального газа может быть определена как

$$u_k^o = h_k^o - p v_k^o.$$

$$u_k^o = h_k^x - p v_k^x - RT = u_k^x - RT.$$

$$\Delta u_k^o = \Delta h_k^o - p \Delta v_k^o = \Delta h_k^o - R \Delta T.$$

Из анализа последней формулы видно, что внутренняя энергия идеального газа тоже зависит только от температуры.

Так как свободные энергии Гиббса и Гельмгольца включают в себя по определению энтропию, то можно сказать, что эти энергии для идеального газа будут зависеть не только от температуры, но и от давления.

Мольные теплоемкости идеального газа зависят от температуры. Эту зависимость можно представить степенными рядами. Анализ показывает, что мольные изобарные теплоемкости идеального газа не зависят от давления, а мольные изохорные теплоемкости идеального газа не зависят от объема.

Расчет экстенсивных свойств конденсированных систем

Для чистых твердых тел и жидкостей (конденсированных фаз) объем определяется размерами молекул и межмолекулярными силами; он слабо меняется в зависимости от p и T . Так как размеры

молекул и межмолекулярные взаимодействия специфичны для каждой системы, то универсального уравнения состояния для конденсированных фаз не существует.

Соотношения между p , T и V можно выразить через коэффициент изобарической расширяемости и изотермической сжимаемости.

Эти величины определяются формулами:

– коэффициент изобарической расширяемости

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ;$$

– коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T .$$

Отличительная особенность конденсированных фаз состоит в том, что химический потенциал, энтальпия и энтропия очень мало зависят от давления и практически их можно считать функциями от температуры при заданном составе.

Любое молярное свойство чистого вещества вида k рассматривают как $e_k^o = f(T, p)$. Для упрощения записи опустим далее индексы «о» и « k »:

$$de = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial e}{\partial p} \right)_T dp.$$

Рассмотрим $S = f(p, T)$, т. е. зависимость молярной энтропии от температуры и давления:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp.$$

Учтем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$$

и соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Тогда получаем

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\Delta s = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - \int_{p_0}^p \alpha v dp.$$

Чтобы произвести расчет по этому уравнению, нужно знать зависимость изобарной теплоемкости от температуры и зависимость мольного объема чистого вещества k от температуры и давления. Предположим, что мольная изобарная теплоемкость чистого конденсированного вещества (твердого или жидкого) не зависит от температуры, т. е. $c_{p,k} = \text{const}$. Рассмотрим зависимость мольного объема чистого вещества k от температуры и давления относительно переменных: температуры и давления.

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp;$$

$$\frac{\partial v_k}{v} \alpha dT - \beta dp;$$

$$d \ln v = \alpha dT - \beta dp.$$

Для твердых веществ и жидкостей величины α и β малы:

	α, K^{-1}	$\beta, \text{атм}^{-1}$
Твердые вещества	$10^{-5} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
Жидкости	$10^{-3} - 10^{-4}$	10^{-5}

На величину α не влияют температурные изменения в интервале до 100 К, на величину β не влияет изменение давления в интервале до 50 атм, т. е. они практически постоянны.

Если $\alpha = \text{const}$ и $\beta = \text{const}$,

$$v = v(T_0, p_0) \exp \left[\int_{T_0}^T \alpha dT - \int_{p_0}^p \beta dp \right] = \\ = v(T_0, p_0) \exp [\alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)]. \quad (2.5)$$

Подстановка полученного выражения мольного объема вещества k в выражение для мольной энтропии и интегрирование полученного уравнения при условии $c_p = \text{const}$ приводит к уравнению

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T}{T_0} + \frac{v(p_0, T_0) \alpha}{\beta} \exp [\alpha(T - T_0)] \{ \exp [-\beta(p - p_0)] - 1 \}.$$

Рассуждая аналогично, можно вычислить мольные и полные изменения энтальпии, внутренней энергии, энергии Гиббса чистого конденсированного вещества.

При расчете изменения энтальпии конденсированной фазы рассматриваем зависимость энтальпии от температуры и давления $H = f(p, T)$.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

Известно, что частная производная энтальпии по температуре при постоянном давлении равна изобарной теплоемкости

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

а изотермическая производная энтальпии по давлению может быть выражена, как

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Учитывая, что частная производная объема по температуре связана с коэффициентом изобарической расширяемости, получим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - T\alpha V = V(1 - T\alpha).$$

Подстановка полученных выражений в уравнение, раскрывающее смысл полного дифференциала энтальпии, приводит к выражению

$$dH = C_p dT + V(1 - T\alpha) dp.$$

Интегрирование последнего уравнения дает

$$\Delta H = \int_{T_0}^T n c_p dT + \int_{p_0}^p V(1 - T\alpha) dp.$$

Рассмотрим случай, когда изобарная теплоемкость конденсированной фазы постоянна, а объем зависит от давления и температуры:

$$\Delta H = \int_{T_0}^T n c_p dT + \int_{p_0}^p V_{(T_0, p_0)} \exp[\alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)] (1 - T\alpha) dp,$$

$$\Delta H = n c_p (T - T_0) - \frac{V_{(T_0, p_0)}(1 - T\alpha)}{\beta} \exp[-\alpha(T - T_0)] \{ \exp[-\beta(p - p_0)] - 1 \}.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса конденсированной фазы воспользуемся фундаментальным уравнением Гиббса, записанным для закрытой системы без химического превращения:

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Помня, что изменение энтропии системы равно

$$\Delta S = S_{(T, p)} - S_{(T_0, p_0)},$$

выразим из этого выражения энтропию при давлении p и температуре T :

$$S_{(T,p)} = S_{(T_0,p_0)} + \int_{T_0}^T \frac{nc_p}{T} dT - \int_{p_0}^p V dp.$$

Тогда

$$dG = - \left(S_{(T_0,p_0)} + \int_{T_0}^T \frac{nc_p}{T} dT - \int_{p_0}^p V dp \right) dT + V dp.$$

Подставив в это выражение уравнение (2.5), показывающее как объем системы зависит от давления и температуры, можно получить окончательное выражение для расчета энергии Гиббса.

Примеры решения типовых задач расчетной работы

Пример 2.1. При 293 К и 1 атм жидкий бензол массой 500 г занимает объем 568,8 см³. Вычислить его мольный и удельный объемы и плотность массы.

Дано: чистое вещество — бензол.

$M = 0,078$ кг/моль; $m = 500$ г = 0,5 кг;

$V = 568,8$ см³ = $5,688 \cdot 10^{-4}$ м³.

Найти v , $v_{уд}$, ρ .

Решение. Основано на использовании простых определительных для понятий мольного, удельного объемов и плотности формул:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{VM}{m} = \frac{5,688 \cdot 10^{-4} \cdot 0,078}{0,5} = 8,887 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$v_{уд} = \frac{V}{m} = \frac{5,688 \cdot 10^{-4}}{0,5} = 1,138 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v_{уд}} = \frac{0,5}{5,688 \cdot 10^{-4}} = 8,787 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3.$$

Пример 2.2. Углекислый газ массой 200 г находится в состоянии 1 при температуре 600 К и давлении 2,5 атм. Его перевели в состояние 2, при котором температура равна 298 К, а давление 1 атм. Принимая свойства углекислого газа близкими к свойствам идеального газа, найти изменения мольных и полных объемов; энтропии; энтальпии; внутренней энергии и энергии Гиббса системы при этом переходе.

Дано: чистый углекислый газ CO_2 . $m = 200 \text{ г} = 0,2 \text{ кг}$.

$T_1 = 600 \text{ К}$; $p_1 = 2,5 \text{ атм}$; $T_2 = 298 \text{ К}$; $p_2 = 1 \text{ атм}$.

Найти: Δv ; ΔV ; Δs ; ΔS ; Δh ; ΔH ; Δu ; ΔU ; Δg ; ΔG .

Решение. Из справочных таблиц определяем форму уравнения и значения коэффициентов температурной зависимости мольной изобарной теплоемкости углекислого газа:

Вещество	$\Delta h_{k,\text{обр}}^{\text{ст}}(298)$, кДж/моль	$s_k^{\text{ст}}(298)$, Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\text{ст}}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{CO}_2 (\text{г})$	-393,51	213,66	44,14	9,04	—	-8,54

Упростим обозначение, помня, что рассматриваем чистый углекислый газ, опустим в записи некоторые индексы

$$c_p^{\text{ст}}(T) = a + bT + c'T^{-2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа, находим изменение мольного объема следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta v &= v_2 - v_1 = \frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1} = R \left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right) = \\ &= 8,314 \left(\frac{298}{1,013 \cdot 10^5} - \frac{600}{2,53 \cdot 10^5} \right) = 4,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Полное изменение объема углекислого газа при рассматриваемом переходе составит $\Delta V = n\Delta v$.

Число молей находим по формуле

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,2}{0,044} = 4,55 \text{ моль.}$$

$$\Delta V = 4,55 \cdot 4,74 \cdot 10^{-3} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3.$$

Расчет мольного изменения энтропии углекислого газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 производится по формуле

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T)dT}{T} - \int_{p_1}^{p_2} R \frac{dp}{p} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) - \\ &- \int_{p_1}^{p_2} R \frac{dp}{p} = 44,14 \ln \frac{298}{600} + 0,00904(298 - 600) + \frac{8,54 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{600^2} \right) - \\ &- 8,314 \ln \frac{1}{2,5} = -46,89 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Полное изменение энтропии равно

$$\Delta S = n \Delta s = \frac{m}{M} \Delta s = \frac{0,5}{0,044} (-39,7) = -213,32 \text{ Дж / К.}$$

Для идеального газа изменение энтальпии не зависит от давления, поэтому формула для расчета мольного изменения энтальпии имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta h &= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \\ &= 44,14(298 - 600) + \frac{0,00904}{2}(298^2 - 600^2) + \\ &+ 8,54 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{600} \right) = -15998,5 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Полное изменение энтальпии равно

$$\Delta H = n \Delta h = 4,55 \cdot (-15998,5) = -72793,18 \text{ Дж.}$$

Для идеального газа молярное изменение внутренней энергии связано с молярным изменением энтальпии:

$$\Delta u = \Delta h - R\Delta T.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta u &= \Delta h - R(T_2 - T_1) = \\ &= -15998,5 - 8,314(298 - 600) = -13487,7 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Полное изменение внутренней энергии найдем как

$$\Delta U = n\Delta u = 4,55(-13487,7) = -61369 \text{ Дж.}$$

Молярное изменение энергии Гиббса при переходе углекислого газа из состояния 1 в состояние 2 определим как

$$\Delta g = g_2 - g_1.$$

Но известно, что $g_2 = h_2 - T_2 s_2$, а $g_1 = h_1 - T_1 s_1$. Кроме того, $\Delta s = s_2 - s_1$.

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta g &= g_2 - g_1 = h_2 - h_1 - T_2 s_2 + T_1 s_1 = \\ &= \Delta h - T_2 s_2 + T_1(s_2 - \Delta s) = \Delta h - s_2(T_2 - T_1) - T_1 \Delta s.\end{aligned}$$

Молярные изменения энтальпии и энтропии определены ранее, значение молярной энтропии в состоянии 2 можно найти по справочнику, так как это состояние 298 К и 1 атм: $s_{298}^\circ = 213,66 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

$$\begin{aligned}\Delta g &= -15998,5 - 213,66(298 - 600) - 600 \cdot (-46,89) = \\ &= 76660,8 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Пример 2.3. Вычислите изменение энтропии при нагревании до 50 °С одного моля аргона, занимающего при 15 °С объем 23,54 л, если конечный объем равен 26,51 л. Считать, что газ идеальный, теплоемкость не зависит от температуры.

Дано: идеальный газ Ar. $T_1 = 288 \text{ К}$; $T_2 = 323 \text{ К}$; $V_1 = 23,64 \text{ л}$; $V_2 = 26,51 \text{ л}$.

Найти: ΔS .

Решение. Для нахождения изменения энтропии используем формулу (2.2), записав ее для мольных значений:

$$\Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Аргон относится к одноатомным идеальным газам, потому его мольная изохорная теплоемкость равна

$$c_v = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Отсюда

$$\Delta s = 12,47 \ln \frac{323}{288} + 8,314 \ln \frac{26,51}{23,64} = 2,38 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Отметим, что поскольку оба объема входят в расчетную формулу под знак логарифма в виде отношения друг к другу, нет необходимости переводить «л» в «м³», так как все переводные коэффициенты сократятся.

Пример 2.4. Найти изменение энтропии в изохорном процессе, когда один моль кислорода нагревается от 150 до 200 °С, и давление при этом изменяется от 5 атм до 5,59 атм. Считать, что газ идеальный, теплоемкость не зависит от температуры.

Дано: идеальный газ O₂.

$$T_1 = 423 \text{ К}; T_2 = 473 \text{ К}; p_1 = 5 \text{ атм}; p_2 = 5,59 \text{ атм}.$$

Найти: ΔS .

Решение. Воспользуемся формулой (2.3), записав ее для мольных величин:

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1},$$

а также уравнением Майера $c_p - c_v = R$.

Изохорная теплоемкость двухатомного газа O_2 , согласно молекулярно-кинетической теории, равна

$$c_v = \frac{5}{2} R.$$

Следовательно $c_p = R + \frac{5}{2} R = \frac{7}{2} R = 29,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Подстановка числовых значений приводит к следующему результату:

$$\Delta s = 29,1 \ln \frac{473}{423} - 8,314 \ln \frac{5,59}{5,0} = 2,33 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Пример 2.5. При 283 К и 1 атм имеется 1,16 кг жидкого ацетона. Его плотность равна $801 \text{ кг}/\text{м}^3$, молярная энтропия $194 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а коэффициент изобарической расширяемости $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Найдите молярные и полные изменения объема, энтропии и энтальпии при изобарном нагреве его до 323 К.

Дано: чистое жидкое вещество ацетон. $M = 0,058 \text{ кг}/\text{моль}$; $m = 1,16 \text{ кг}$.

$$p = \text{const} = 1 \text{ атм. } T_1 = 283 \text{ К}; T_2 = 323 \text{ К}; \rho_{(283)} = 801 \text{ кг}/\text{м}^3;$$

$$s_{283}^0 = 194 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \alpha = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Найти: $\Delta v, \Delta V, \Delta s, \Delta S, \Delta h, \Delta H$.

Решение. Сделаем допущение, что коэффициент изобарической расширяемости и молярная изобарная теплоемкость неизменны при изменении температуры. Определим стандартную изобарную теплоемкость жидкого ацетона из таблиц справочника:

$$c_p^0 = 125 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Вычислим также число молей ацетона:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,16}{0,058} = 20 \text{ моль}.$$

Для расчета молярного изменения объема ацетона воспользуемся формулой

$$\Delta v = v_{(323)} - v_{(283)} \quad (2.6)$$

Величину мольного объема системы при каждой температуре найдем по формуле

$$v = v(T_1, p_1) \exp[\alpha(T_2 - T_1) - \beta(p_2 - p_1)],$$

которая с учетом постоянства давления $p = \text{const}$ примет вид

$$v = v(T_1, p_1) \exp[\alpha(T_2 - T_1)].$$

Получим для мольного объема при конечной температуре

$$v_{(323)} = v_{(283)} \exp[\alpha(T_2 - T_1)].$$

Подстановка этого выражения в уравнение (2.6) приводит к следующему соотношению:

$$\Delta v = v_{(283)} \exp[\alpha(T_2 - T_1)] - v_{(283)} = v_{(283)} \{ \exp[\alpha(T_2 - T_1)] - 1 \}. \quad (2.7)$$

Вычислим, чему равен мольный объем ацетона при 283 К:

$$v_{(283)} = \frac{M}{\rho_{(283)}} = \frac{0,058}{801} = 7,24 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

После подстановки остальных численных значений в формулу (2.7) получим:

$$\Delta v = 7,24 \cdot 10^{-5} \{ \exp[1,38 \cdot 10^{-3} \cdot (323 - 283)] - 1 \} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Полное изменение объема равно:

$$\Delta V = n \cdot \Delta v = 20 \cdot 4,1 \cdot 10^{-6} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Изменение мольной энтропии жидкого ацетона можно найти по формуле

$$\Delta s = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - \int_{p_0}^p \alpha v dp,$$

которая из-за постоянства давления в рассматриваемой задаче упрощается до вида:

$$\Delta s = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT$$

и при сделанном допущении о постоянстве мольной изобарной теплоемкости превращается в следующее соотношение после интегрирования:

$$\Delta s = c_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = 125 \ln \frac{323}{283} = 16,52 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Полное изменение энтропии равно

$$\Delta S = n\Delta s = 20 \cdot 16,52 = 330,5 \text{ Дж / К}.$$

Изменение мольной энтальпии найдем по формуле

$$\Delta h = c_p^\circ (T_2 - T_1) = 125 \cdot (323 - 283) = 5000 \text{ Дж / моль}.$$

Полное изменение энтальпии равно

$$\Delta H = n\Delta h = 20 \cdot 5000 = 100000 \text{ Дж} = 100 \text{ кДж}.$$

Пример 2.4. Плотность массы кристаллического хлорида калия при температуре 1000 К и давлении 1 атм составляет 1703 кг/м³, его масса равна 2,3 кг. Найти мольное и полное изменение объема соли при изобарическом охлаждении ее до 298 К, если коэффициент изобарической расширяемости равен $\alpha = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.

Дано: чистое кристаллическое вещество KCl;
 $M = 0,0745 \text{ кг/моль}.$

$$\rho(T_0) = 1703 \text{ кг/м}^3, m = 2,3 \text{ кг}.$$

$$T_0 = 1000 \text{ К}; T = 298 \text{ К}. \alpha = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}.$$

Найти $\Delta v, \Delta V$.

Решение. Изменение мольного объема находится по формуле

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp.$$

Используя коэффициент изобарической расширяемости

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

и коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

получаем

$$\frac{\partial v}{v} = \alpha dT - \beta dp.$$

Но $p = \text{const}$, поэтому

$$\frac{\partial v}{v} = \alpha dT.$$

Интегрирование последнего равенства при условии $\alpha = \text{const}$ приводит к выражению

$$\ln \frac{v_{(T)}}{v_{(T_0)}} = \alpha (T - T_0).$$

Отсюда

$$v_{(T)} = v_{(T_0)} \exp[\alpha (T - T_0)].$$

Далее находим изменение мольного объема:

$$\Delta v = v_{(T)} - v_{(T_0)} = v_{(T_0)} (\exp[\alpha (T - T_0)] - 1),$$

где

$$v_{(T_0)} = \frac{M_k}{\rho_{(T_0)}}.$$

Подстановка числовых значений приводит к

$$\Delta v = \frac{0,0745}{1703} \left(\exp [2,16 \cdot 10^{-4} (298 - 1000)] - 1 \right) = -6,01 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Полное изменение объема равно

$$\Delta V = \frac{m_k}{M_k} \Delta v = \frac{2,3}{0,0745} (-6,01 \cdot 10^{-6}) = -1,86 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

Задачи для расчетной работы

Задачи 2.1.1–2.1.20

Вычислите для чистого вещества, выбранного согласно табл. 2.1, удельный объем $v_{\text{уд}}$, массу m , мольный v и полный V объемы, располагая данными о плотности массы ρ_k^0 и числе молей вещества n_k .

Таблица 2.1

Данные для задач 2.1.1–2.1.20

№ задачи	Вещество	Плотность массы, ρ_k^0 , кг/м ³	Число молей, n_k , моль
2.1.1	Ацетон C ₃ H ₆ O	790,5	10,34
2.1.2	Этанол C ₂ H ₆ O	789,3	15,22
2.1.3	Метанол CH ₄ O	791,5	25,00
2.1.4	Толуол C ₇ H ₈	867	5,43
2.1.5	о-ксилол C ₈ H ₁₀	880,2	5,66
2.1.6	Вода H ₂ O	998,2	38,89
2.1.7	Циклогексан C ₆ H ₁₂	778,6	9,52
2.1.8	Гексан C ₆ H ₁₄	659,5	4,65
2.1.9	1-Бутанол C ₄ H ₁₀ O	808,6	6,76
2.1.10	Бензол C ₆ H ₆	879	7,69
2.1.11	Хлорбензол C ₆ H ₅ Cl	1106,2	3,56

Окончание табл. 2.1

№ задачи	Вещество	Плотность массы, ρ_k^o , кг/м ³	Число молей, n_k , моль
2.1.12	Пентан C ₅ H ₁₂	626,2	6,94
2.1.13	Пиридин C ₅ H ₅ N	982	7,59
2.1.14	1-Пропанол C ₃ H ₈ O	804	13,33
2.1.15	Диоксан C ₄ H ₈ O ₂	1033,8	5,68
2.1.16	Анилин C ₆ H ₇ N	1021,8	9,68
2.1.17	Хлороформ CHCl ₃	1489	3,35
2.1.18	Тетрахлорметан CCl ₄	1594	3,25
2.1.19	Этилацетат C ₄ H ₈ O ₂	900,5	6,82
2.1.20	Гептан C ₇ H ₁₆	683,6	4,00

Задачи 2.2.1–2.2.20

Газ, природу которого можно определить по табл. 2.2, массой m находится в состоянии 1 при температуре T_1 и давлении 2 атм. Его перевели в состояние 2, при котором температура равна T_2 , а давление 1 атм. Принимая свойства газа близкими к свойствам идеального газа, найти изменения мольных и полных объема; энтропии; энтальпии; внутренней энергии и энергии Гиббса системы при этом переходе. Зависимость изобарной теплоемкости от температуры взять из Прил 1.

Таблица 2.2

Данные для задач 2.2.1–2.2.20

№ задачи	Газ	m , г	T_1 , К	T_2 , К
2.2.1	O ₂ кислород	500	600	400
2.2.2	N ₂ азот	600	420	570
2.2.3.	H ₂ водород	200	700	400

Окончание табл. 2.2

№ задачи	Газ	m , г	T_1 , К	T_2 , К
2.2.4	H ₂ O вода	300	400	700
2.2.5	H ₂ S сероводород	400	460	600
2.2.6	CH ₄ метан	500	600	300
2.2.7	CH ₃ N метиламин	600	350	500
2.2.8	C ₂ H ₆ этан	700	360	700
2.2.9	C ₂ H ₄ этилен	600	560	600
2.2.10	C ₂ H ₇ N диметиламин	500	480	300
2.2.11	C ₃ H ₈ пропан	400	500	300
2.2.12	C ₃ H ₆ пропиен	300	440	620
2.2.13	C ₄ H ₈ 1-бутен	200	600	500
2.2.14	C ₄ H ₁₀ бутан	300	600	400
2.2.15	C ₄ H ₁₀ изобутан	400	400	600
2.2.16	NH ₃ аммиак	500	400	300
2.2.17	CH ₄ O метанол	600	400	500
2.2.18	N ₂ O закись азота	700	460	300
2.2.19	CCl ₄ тетраклорметан	800	600	400
2.2.20	NO ₂ двуокись азота	500	420	500

Задачи 2.3.1–2.3.20

Некоторое количество газа, природу которого можно определить по табл. 2.3, занимает при температуре T_1 объем V_1 . При постоянном давлении, равном 1 атм, его перевели в состояние с температурой T_2 . Принимая, что газ близок по свойствам к идеальному газу, а его теплоемкость не зависит от температуры, найти изменение энтропии при этом переходе.

Таблица 2.3

Данные для задач 2.3.1–2.3.20

№ задачи	Газ	T_1 , К	T_2 , К	V_1 , л
2.3.1	O ₂	600	400	77
2.3.2	N ₂	420	570	74
2.3.3	H ₂	700	400	57
2.3.4	He	400	700	41
2.3.5	Ne	460	600	76
2.3.6	Ar	600	300	62
2.3.7	Xe	350	500	13
2.3.8	Kr	360	700	25
2.3.9	Cl ₂	560	600	39
2.3.10	CO	480	300	70
2.3.11	O ₂	500	300	51
2.3.12	N ₂	440	620	39
2.3.13	H ₂	300	500	123
2.3.14	He	300	400	62
2.3.15	Ne	400	600	49
2.3.16	Ar	400	300	33
2.3.17	Xe	400	500	18
2.3.18	Kr	460	300	32
2.3.19	Cl ₂	600	400	55
2.3.20	CO	420	500	49

Задачи 2.4.1–2.4.20

Имеется жидкое вещество из табл. 2.4 с плотностью массы ρ . Из начального состояния: $p = 1$ атм и температура T_1 его изобарически ($p = 1$ атм) перевели в конечное состояние с температурой T_2 .

Полагая, что коэффициент изобарной расширяемости α и молярная изобарная теплоемкость вещества в данном интервале температур постоянны, вычислите молярные изменения объема, энтропии и энтальпии при переходе из начального состояния в конечное.

Таблица 2.4

Данные для задач 2.4.1–2.4.20

№ задачи	Вещество	ρ , кг/м ³	T_1 , К	T_2 , К	α , К ⁻¹
2.4.1	Вода	996	303	353	$0,262 \cdot 10^{-3}$
2.4.2	Метанол	801	283	353	$1,21 \cdot 10^{-3}$
2.4.3	Этанол	781	303	313	$1,66 \cdot 10^{-3}$
2.4.4	Бензол	879	293	340	$1,06 \cdot 10^{-3}$
2.4.5	Ацетон	801	283	318	$1,38 \cdot 10^{-3}$
2.4.6	Вода	996	303	343	$0,262 \cdot 10^{-3}$
2.4.7	Метанол	801	283	333	$1,21 \cdot 10^{-3}$
2.4.8	Этанол	781	303	323	$1,66 \cdot 10^{-3}$
2.4.9	Бензол	879	293	343	$1,06 \cdot 10^{-3}$
2.4.10	Ацетон	801	283	323	$1,38 \cdot 10^{-3}$
2.4.11	Вода	996	303	363	$0,262 \cdot 10^{-3}$
2.4.12	Метанол	801	283	323	$1,21 \cdot 10^{-3}$
2.4.13	Этанол	781	303	328	$1,66 \cdot 10^{-3}$
2.3.14	Бензол	879	293	353	$1,06 \cdot 10^{-3}$
2.3.15	Ацетон	801	283	313	$1,38 \cdot 10^{-3}$
2.3.16	Вода	996	303	358	$0,262 \cdot 10^{-3}$
2.3.17	Метанол	801	283	343	$1,21 \cdot 10^{-3}$
2.3.18	Этанол	781	303	333	$1,66 \cdot 10^{-3}$
2.3.19	Бензол	879	293	360	$1,06 \cdot 10^{-3}$
2.3.20	Ацетон	801	283	303	$1,38 \cdot 10^{-3}$

Контрольные вопросы для самоподготовки к защите расчетной работы

1. Дайте определение следующим понятиям: плотность, мольное и удельное значение экстенсивного свойства. Приведите примеры.
2. Приведите выражения для расчета термодинамических функций чистого идеального газа.
3. Покажите, как можно рассчитать изменение энтропии идеального газа при одновременном изменении нескольких параметров.
4. На чем основано термодинамическое описание свойств чистых конденсированных систем?
5. Чему равен коэффициент изобарической расширяемости? От каких факторов он зависит?
6. Чему равен коэффициент изотермической сжимаемости? От каких факторов он зависит?

3. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Расчетная работа «Расчет изменений экстенсивных свойств в многокомпонентных системах» соответствует второму разделу рабочей программы курса физической химии «Гомогенные системы».

Теоретические основы для расчетной работы

Теоретический материал, на базе которого необходимо выполнить расчетную работу, включает изучение следующих позиций: *гомогенные многокомпонентные системы; способы выражения концентраций раствора; виды идеальных растворов; химический потенциал компонента раствора.*

Гомогенная многокомпонентная система — это раствор. Растворы бывают жидкими, газообразными, твердыми. Для характеристики раствора применяют следующие виды концентраций:

1. N_k — мольная доля компонента k (иногда эту величину называют молярной долей),

$$N_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} = \frac{n_k}{n};$$

2. φ_k — массовая доля компонента,

$$\varphi_k = \frac{m_k}{\sum_k m_k} = \frac{m_k}{m};$$

3. c_k — молярная концентрация (c),

$$c_k = \frac{n_k}{V} \cdot \quad [c] = \text{моль/м}^3;$$

4. ρ_k — массовая концентрация, другое название — плотность массы компонента k ,

$$\rho_k = \frac{m_k}{V} \cdot \quad [\rho] = \text{кг/м}^3;$$

5. d_k — моляльная концентрация раствора, или мольно-массовая концентрация, другое название — мольно-массовое отношение,

$$d_k = \frac{n_k}{m_1} \cdot \quad [d] = \text{моль/кг}.$$

Состояние компонента k в растворе нельзя описать функциями, отвечающими чистому компоненту k . Для описания свойств компонента в растворе вводится понятие *парциальных мольных свойств* компонента. Если обозначить полное экстенсивное свойство раствора, образованного компонентами в общем виде, как E , то мольное экстенсивное свойство раствора, состоящего из компонентов k , будет обозначаться как e , причем $e = \frac{E}{n}$. Вклад компонента k в любое экстенсивное свойство E раствора определяется его парциальной мольной (ПМ) величиной e_k , которая равна

$$e_k = \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j}.$$

Следует отметить, что парциальные мольные величины отражают *изменение* свойств и их нельзя уподоблять соответствующим мольным величинам. Парциальные мольные величины могут принимать значения, которые немыслимы для мольных величин; например, парциальный мольный объем может быть отрицательным.

Если раствор двухкомпонентный или, как еще говорят, бинарный, т. е. число компонентов $k = 2$, то соотношения, связывающие полное экстенсивное свойство и парциальные мольные свойства компонентов, имеют вид

$$E = e_1 n_1 + e_2 n_2.$$

При делении последнего выражения на общее число молей получим

$$\frac{E}{n} = e_1 \frac{n_1}{n} + e_2 \frac{n_2}{n}$$

или

$$e = e_1 N_1 + e_2 N_2.$$

Запишем эти же выражения, например, для объема V :

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2,$$

$$v = v_1 N_1 + v_2 N_2,$$

где V — полный объем раствора;

v_1 и v_2 — парциальные мольные объемы компонентов 1 и 2 раствора;

n_1 и n_2 — числа молей компонентов 1 и 2;

N_1 и N_2 — мольные доли компонентов 1 и 2 в растворе;

v — мольный объем раствора.

Способы определения парциальных мольных величин

Первый способ. Определение парциального мольного объема по зависимости полного объема раствора от числа молей одного из компонентов.

Согласно определительному выражению для парциальной мольной величины объем второго компонента — это величина

$$v_2 = \left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{p, T, n_1},$$

а ПМ объем первого компонента — это

$$v = \left(\frac{dV}{dn_1} \right)_{p, T, n_2}.$$

Если известно уравнение зависимости, например $V = an_2 + bn_2^2 + c$, то для получения

$$v_2 = \left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{p, T, n_1}$$

нужно продифференцировать его. Если зависимость дана в форме таблицы или в виде графика, то следует определить угловой коэффициент касательной к кривой зависимости $V = f(n_2)$ в той точке, в которой нам требуется определить ПМ объем (рис. 3.1).

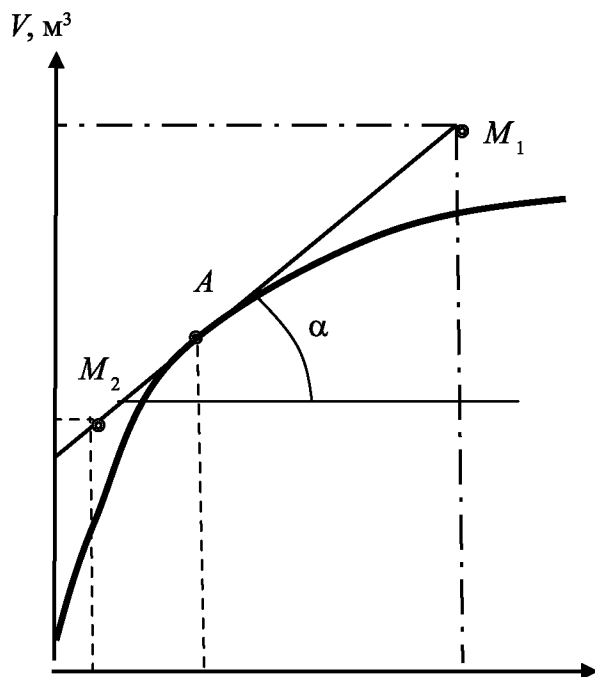


Рис. 3.1. Зависимость полного объема раствора от числа молей второго компонента ($p, T, n_1 — \text{const}$)

Частная производная полного объема по числу молей 2-го компонента в условиях постоянства давления, температуры и остального состава равна

$$\left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{p,T,n_1} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Угловой коэффициент касательной находится по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{V_{(M_1)} - V_{(M_2)}}{n_{2(M_1)} - n_{2(M_2)}}.$$

Второй способ. Определение ПМ объемов по зависимости мольного объема раствора от состава.

ПМ объемы компонентов бинарной смеси следующим образом связаны с мольным объемом смеси:

$$v_1 = v - N_2 \left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}.$$

$$v_2 = v + (1 - N_2) \left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}.$$

Из данных выражений следует, что для вычисления ПМ объемов по этому методу необходимо по зависимости мольного объема от мольной доли второго компонента определить частную производную

$$\left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}$$

в интересующем нас растворе. Для определения производной, например, графическим способом нужно к зависимости мольного объема раствора от состава (рис. 3.2, линия *ВАС*) в соответствующей точке провести касательную и определить угловой

коэффициент этой касательной по координатам двух достаточно удаленных друг от друга точек, лежащих на касательной

$$\left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{v_{(M_1)} - v_{(M_2)}}{N_{2(M_1)} - N_{2(M_2)}}.$$

Далее вычислить ПМ объемы обоих компонентов.

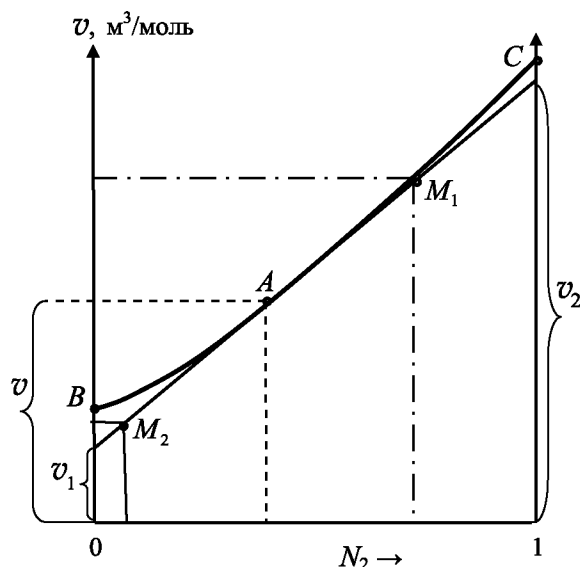


Рис. 3.2. Зависимость мольного объема раствора от состава раствора

Третий способ. Определение ПМ объемов по методу Розебома (метод отрезков).

Из анализа рис. 3.2 видно, что касательная к зависимости $v = f(N_2)$ отсекает на левой оси ординат отрезок, равный парциальному мольному объему 1-го компонента в растворе концентрации N_2 , а на правой оси — отрезок, равный парциальному мольному объему 2-го компонента в растворе той же концентрации. Следовательно, чтобы определить ПМ величины методом отрезков, необходимо к точке зависимости $v = f(N_2)$, характеризующей интересующий нас состав раствора, провести касательную линию и продолжить ее до пересечения с осями ординат. Затем определить величины значений точек пересечения касательной с осями. Это и будут ПМ величины определяемого свойства.

Идеальные и неидеальные растворы

В теории растворов рассматриваются два основных класса: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальным считается такой раствор, в котором для каждого компонента при всех значениях давления (p), температуры (T) и мольной доли (N_k) справедливо выражение зависимости химического потенциала компонента в этом растворе $\mu_k^{\text{ид}}$ следующего вида:

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln N_k,$$

где $\mu_k^{\text{ст}}$ — стандартный химический потенциал компонента k раствора, являющийся функцией давления и температуры. Стандартный химический потенциал компонента k — это потенциал при мольной доле этого компонента, равной единице.

Стандартное состояние может быть реальным и гипотетическим. Различают три модели идеальных растворов: идеальный газовый раствор, идеальный совершенный раствор и идеальный предельно-разбавленный раствор.

В идеальном газовом растворе за стандартное состояние принято состояние компонента k в виде чистого идеального газа

$$\mu_k^{\text{ст}} = \mu_k^{\text{о,ид}},$$

т. е. выражение для химического потенциала компонента k в этом растворе имеет вид

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\text{о,ид}} + RT \ln N_k.$$

Величина $\mu_k^{\text{о,ид}}$ определяется уравнением для чистого идеального газа вида k :

$$\mu_k^{\text{о,ид}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p}{[p]},$$

где μ_k^x — стандартный химический потенциал чистого идеального газа вида k , зависящий от температуры и выбора единиц измерения давления;

p — давление газа;

$[p]$ — единица размерности давления.

Рассматривая совместно последние уравнения, получаем:

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{N_k p}{[p]},$$

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p_k}{[p]},$$

где $p_k = pN_k$ — парциальное давление компонента k в идеальном газовом растворе.

В *идеальном совершенном растворе* за стандартное состояние любого компонента k раствора принимают его состояние в виде чистого вещества.

$$\mu_k^{\text{ст}} = \mu_k^{\circ}.$$

Выражение для химического потенциала компонента k в этом растворе будет иметь следующий вид:

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\circ} + RT \ln N_k.$$

Идеальные совершенные растворы — это растворы, в которых и растворитель, и растворенные вещества обладают сходным химическим строением и имеют близкие термодинамические характеристики, например растворы оптических изомеров или растворы изотопов.

Идеальный предельно-разбавленный раствор — это раствор, в котором стандартные состояния для растворителя и растворенных веществ различны. Для растворителя за стандартное состояние здесь тоже принимают состояние в виде чистого вещества, а для растворенных веществ за стандартное состояние принимают их состояние в предельно-разбавленном растворе:

$$\mu_2^{\text{ст}} = \mu_2^{\theta}.$$

Это состояние гипотетическое, причем

$$\mu_2^{\theta} \neq \mu_2^{\circ}.$$

Располагая уравнением для химического потенциала компонента раствора и используя общие термодинамические

соотношения, нетрудно получить выражения и для других термодинамических функций. Например, зная, что

$$g_k = \mu_k; \quad s_k = -\left(\frac{\partial g_k}{\partial T}\right)_p; \quad g_k = h_k - Ts_k,$$

получим для компонента k идеального совершенного раствора следующие соотношения:

$$g_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\circ} + RT \ln N_k; \quad s_k^{\text{ид}} = s_k^{\circ} - R \ln N_k; \quad h_k^{\text{ид}} = h_k^{\circ}.$$

Из анализа этих соотношений видно, что парциальные мольные энтальпия и изобарная теплоемкость компонента k идеального совершенного раствора не зависят от его состава и совпадают с мольными свойствами, характеризующими этот компонент как чистое вещество.

Зависимость химического потенциала компонента неидеального (реального) раствора (μ_k) от концентрации можно записать в виде

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln a_k,$$

где $\mu_k^{\text{ст}}$ — стандартный химический потенциал компонента k раствора;

a_k — активность компонента k в растворе, определяемая как $a_k = N_k \gamma_k$ (γ_k — коэффициент активности).

Использование коэффициентов активности и активностей в уравнениях зависимости химического потенциала компонента неидеального (реального) раствора от концентрации позволяет сохранить простое формальное сходство с подобными уравнениями для идеальных растворов.

Зависимость химического потенциала компонента k реального раствора от состава раствора в настоящее время устанавливают путем сравнения свойств компонента в реальном растворе с его свойствами в каком-либо идеальном растворе такой же концентрации. Тип идеального раствора выбирают по сходству реального раствора с идеальным: если это смесь газов, то разумно использовать идеальный газовый раствор; если это жидкий раствор с очень

малой концентрацией растворенного вещества в растворителе, то удобно использовать идеальный предельно-разбавленный раствор и т. д.

Имеются *три системы сравнения* (по числу типов идеальных растворов): на основе идеального газового раствора, идеального совершенного раствора, идеального предельно-разбавленного раствора. Две первые называются *симметричными системами сравнения*, последняя — *несимметричной*. В некоторых учебниках говорится, что существуют два способа нормировки, или два способа выбора стандартного состояния: симметричный и несимметричный.

Выражение для химического потенциала компонента k неидеального раствора в симметричной системе сравнения относительно идеального совершенного раствора имеет вид

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln N_k \gamma_k^\circ.$$

Запишем уравнения состояния, характеризующие реальный раствор, относительно симметричной системы сравнения в N -шкале для парциальных мольных энергий Гиббса (g_k), энтропии (s_k) и энтальпии (h_k).

$$g_k = \mu_k^\circ + RT \ln N_k \gamma_k^\circ;$$

$$s_k = s_k^\circ - R \ln N_k \gamma_k^\circ - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_k};$$

$$h_k = h_k^\circ - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^\circ}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

Из анализа этих уравнений видно, что для полного описания свойств реального раствора нужно знать сведения о зависимостях коэффициентов активности компонентов от температуры.

Изменение экстенсивных свойств при образовании растворов удобно оценивать, используя специальные функции — функции смешения.

Функция смешения — это изменение термодинамических функций E при образовании раствора из чистых компонентов. Принято рассматривать процесс смешения, когда все компоненты находятся в одинаковом агрегатном состоянии, при одной и той же температуре и одинаковом давлении.

В обозначении этой функции присутствует оператор Δ и верхний индекс m от англ. *mix*. Известны парциальные мольные функции смешения (Δe_k^m), мольные функции смешения (Δe^m) и полные (или интегральные) функции смешения (ΔE^m). Между ними существуют те же соотношения, что и между парциальными мольными свойствами компонентов, мольными и полными свойствами раствора.

Парциальная мольная функция смешения, записанная для любого экстенсивного свойства E :

$$\Delta e_k^m = e_k - e_k^o,$$

где Δe_k^m — парциальная мольная функция смешения компонента k ;

e_k — парциальное мольное свойство компонента k в растворе;

e_k^o — мольное свойство чистого вещества k .

Мольная функция смешения будет равна

$$\Delta e^m = \frac{\Delta E^m}{n} = \sum_k N_k \Delta e_k^m.$$

Полная функция смешения найдется из соотношения

$$\Delta E^m = n \Delta e^m = \sum_k n_k \Delta e_k^m.$$

Понятия функций смешения и соотношения можно использовать для любой термодинамической функции и для любого раствора (идеального или реального). Запишем некоторые функции смешения для идеального газового раствора.

$$\Delta\mu_k^m = \Delta g_k^m = RT \ln N_k.$$

Используя известные термодинамические соотношения, можно получить выражения для других парциальных мольных свойств смешения компонентов идеального раствора.

Парциальный мольный объем смешения компонента k

$$v_k^m = \left(\frac{\partial \Delta g_k^m}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial RT \ln N_k}{\partial p} \right)_T = 0.$$

Парциальная мольная энтропия смешения компонента k

$$\Delta s_k^m = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_k^m}{\partial T} \right)_p = -R \ln N_k.$$

Парциальная мольная энтальпия смешения компонента k

$$\Delta h_k^m = \Delta g_k^m + T \Delta s_k^m = 0.$$

Получается, что образование идеальных растворов при постоянных T и p происходит без тепловых эффектов, без изменения объема (расширения или сжатия). Этот процесс самопроизволен, так как изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора отрицательно.

Мольная энтальпия смешения идеального раствора тоже равна нулю:

$$\Delta h^m = \sum_k N_k \Delta h_k^m = 0.$$

Выражения для парциальных мольных функций смешения реального раствора относительно симметричной системы сравнения в N -шкале будут включать в себя коэффициент активности компонента k в данной шкале:

$$\Delta g_k^m = \Delta \mu_k^m = RT \ln N_k \gamma_k^\circ;$$

$$\Delta s_k^m = -R \ln N_k \gamma_k^o - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k} ;$$

$$\Delta h_k^m = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k} .$$

Как видно из последнего соотношения, энтальпия смешения реального раствора будет отличаться от нуля. При образовании реальных бинарных растворов большую роль играют различные типы межмолекулярного взаимодействия. Они и определяют вид зависимостей термодинамических функций смешения от концентрации (рис. 3.3). Знаки Δh^m и Δs^m зависят от природы смешиваемых веществ. Поэтому наблюдаются как простые (рис. 3.3, а), так и сложные зависимости функций смешения от состава (рис. 3.3, б).

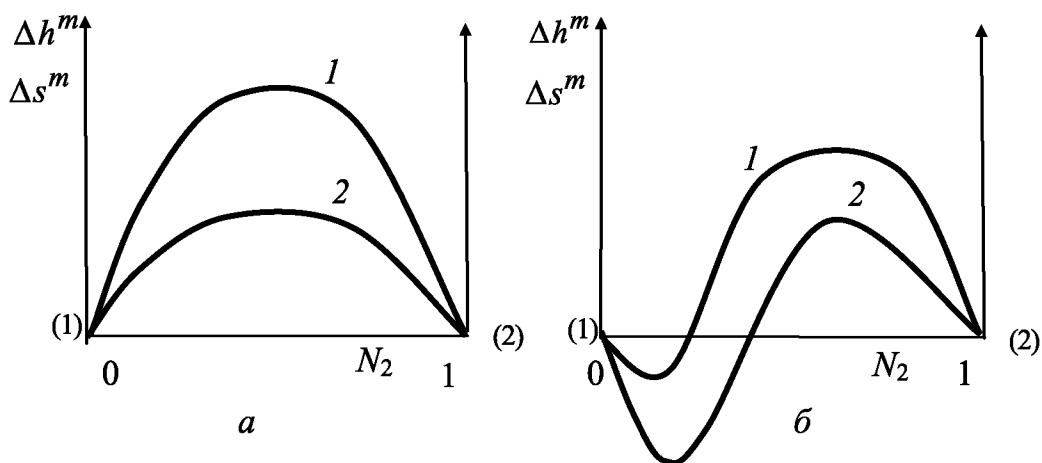


Рис. 3.3. Зависимость функции смешения от состава бинарной смеси:

кривая 1 — $\Delta s^m = f(N_2)$; кривая 2 — $\Delta h^m = f(N_2)$

Отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора можно объяснить наличием межмолекулярного взаимодействия в реальном растворе.

Примеры решения типовых задач расчетной работы

Пример 3.1. Известно, что при 293 К и 1 атм плотность водного раствора бромида натрия составляет 1238,2 кг/м³. Общее число молей в растворе 18,6 моль. Массовая концентрация бромида натрия в растворе равна 321,9 кг/м³. Найти молярную и моляльную концентрации бромида натрия, массу и объем раствора, мольную массу и мольный объем раствора, удельный объем раствора, массу и число молей бромида натрия, массовую и мольную доли бромида натрия и мольно-массовое отношение для воды.

Примечание. В задаче указаны числовые значения двух свойств, имеющих одну и ту же размерность: плотность массы раствора и массовая концентрация бромида натрия. Удобно обозначить эти величины единообразно. Известно, что величина, определяемая отношением $\rho = m/V$, где m — масса, а V — объем раствора, называется плотностью массы раствора. Значит, отношение массы бромида натрия (m_2) к полному объему раствора можно назвать не только массовой концентрацией, но и плотностью массы второго компонента $\rho_2 = m_2/V$.

Дано: двухкомпонентный раствор.

Компонент 1 — вода, H₂O. $M_1 = 0,018$ кг/моль;

Компонент 2 — бромид натрия, NaBr. $M_2 = 0,103$ кг/моль.

$n = 18,6$ моль; $\rho = 1238,2$ кг/м³; $\rho_2 = 321,9$ кг/м³.

Найти: ρ_1 ; c_1 ; c_2 ; d_1 ; d_2 ; m ; V ; M ; m_2 ; n_2 ; ϕ_2 ; N_2 ; v ; $v_{\text{уд}}$.

Решение. Для определения молярной концентрации воды воспользуемся соотношением

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2}{V} = \rho_1 + \rho_2.$$

Следовательно, $\rho_1 = \rho - \rho_2 = 1238,2 - 321,9 = 916,3$ кг/м³.

Молярная концентрация второго компонента по определению:

$$c_2 = n_2/V.$$

Подстановка в эту формулу выражения

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

приводит к следующему результату:

$$c_2 = \frac{m_2}{VM_2} = \frac{\rho_2}{M_2} = \frac{321,9}{0,103} = 3125,2 \text{ моль/м}^3.$$

Молярность воды тоже можно рассчитать по аналогичной формуле:

$$c_1 = \frac{\rho_1}{M_1} = \frac{\rho - \rho_2}{M_1} = \frac{1238,2 - 321,9}{0,018} = 50905,6 \text{ моль/м}^3.$$

Плотность общего числа молей можно найти по формуле

$$c = \frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}.$$

Подстановка численных значений приводит к результату:

$$c = \frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,103} = 54030,8 \text{ моль/м}^3.$$

Объем раствора и его масса легко находятся из формул:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{n}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{18,6}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 3,44 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

$$m = \rho V = \rho \frac{n}{c} = \frac{\rho n}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{1238,2 \cdot 18,6}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 0,426 \text{ кг}.$$

Массы компонентов можно найти из следующих соображений:

$$m_2 = \rho_2 V = \frac{\rho_2 n}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{321,9 \cdot 18,6}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 0,111 \text{ кг}.$$

$$m_1 = m - m_2 = 0,315 \text{ кг.}$$

Мольный объем равен:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{1}{c} = \frac{1}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

Мольная масса раствора (M) в данной задаче найдется как

$$\begin{aligned} M &= \frac{m}{n} = \frac{\rho V}{n} = \frac{\rho}{c} = \frac{\rho}{\frac{\rho - \rho_2}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}} = \\ &= \frac{1238,2}{\frac{1238,2 - 321,9}{0,018} + \frac{321,9}{0,102}} = 0,0229 \text{ кг/моль.} \end{aligned}$$

В задачах с другими данными мольную массу раствора находят по формулам:

– через массовую долю второго компонента:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{1 - \varphi_2}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}};$$

– через мольную долю второго компонента:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = (1 - N_2) M_1 + N_2 M_2.$$

Далее приводится лишь символическое решение.

Числа молей компонентов можно найти по формуле (например, для второго компонента):

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\rho_2 V}{M_2} = \frac{\rho_2 n}{M_2 c}.$$

Величина, обратная мольной массе, по определению равна удельному числу молей раствора

$$n_{\text{уд}} = \frac{n}{m}.$$

Удельный объем раствора равен:

$$v_{\text{уд}} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}.$$

Массовая и мольная доли второго компонента в этой задаче легко определяются из соотношений:

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{\rho_2}{\rho};$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{m_2}{M_2 n} = \frac{\rho_2}{M_2 c}.$$

Мольно-массовое отношение для воды:

$$d_1 = \frac{n_1}{m_1} = \frac{1}{M_1},$$

а мольно-массовое отношение для растворенного вещества (или моляльность)

$$d_2 = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{m_1 M_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1 M_2}.$$

Рассмотрим также связь между концентрациями, выраженными в массовых или мольных долях. Представим, что для бинарного раствора известна массовая доля второго компонента φ_2 . Чтобы перейти к мольной доле, воспользуемся следующим уравнением:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\varphi_2 / M_2}{(1 - \varphi_2) / M_1 + \varphi_2 / M_2}.$$

Если, наоборот, известна молярная доля, то массовую долю легко найти из соотношения

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{N_2 M_2}{(1 - N_2) M_1 + N_2 M_2}.$$

Интересные соотношения получаются между молярной концентрацией и массовой концентрацией. Пусть известна молярная концентрация второго компонента c_2 . Найдём массовую концентрацию этого же компонента, т. е. ρ_2 .

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V} = \frac{m_2 c_2}{n_2} = M_2 c_2.$$

По ходу решения задач при подстановке численных значений в формулы были использованы именно числа без всяких размерностей. Формулу вывода размерностей удобно приводить после каждого однотипного расчёта, например, для последнего вычисления в задаче:

$$[\rho] = \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Пример 3.2. Общее число молей в водно-ацетоновом растворе 12,58 моль. Плотность массы раствора и мольно-объёмная концентрация ацетона в нем равны соответственно 916 кг/м³ и 7897 моль/м³ при 298 К и 1 атм. Определить массу, объём раствора, его молярную массу и удельное число молей.

Дано: двухкомпонентный раствор. Компонент 1 — вода, H₂O. Компонент 2 — ацетон, (CH₃)₂CO. $M_1 = 0,018$ кг/моль; $M_2 = 0,058$ кг/моль;

$$n = 12,58 \text{ моль}; \rho = 916 \text{ кг/м}^3; c_2 = 7897 \text{ моль/м}^3.$$

Найти: $m, V, M, n_{\text{уд}}$.

Решение. Решение основано на взаимосвязи между концентрационными шкалами.

Масса раствора:

$$\begin{aligned}
 m &= \rho V = \rho \frac{n}{c} = \rho \frac{n}{\sum c} = \rho \frac{n}{c_1 + c_2} = \rho \frac{n}{\rho_1/M_1 + \rho_2/M_2} = \\
 &= \rho \frac{n}{(\rho - \rho_2)/M_1 + c_2} = \rho \frac{n}{(\rho - c_2 M_2)/M_1 + c_2} = \\
 &= 918 \cdot \frac{12,58}{(918 - 7897 \cdot 0,058)/0,018 + 7897} = 0,345 \text{ кг.}
 \end{aligned}$$

Объем раствора:

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{n}{(\rho - c_2 M_2)/M_1 + c_2} = \\
 &= \frac{12,58}{(918 - 7897 \cdot 0,058)/0,018 + 7897} = 3,76 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.
 \end{aligned}$$

Мольная масса раствора:

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{m}{n} = \frac{\rho}{(\rho - c_2 M_2)/M_1 + c_2} = \\
 &= \frac{918}{(918 - 7897 \cdot 0,058)/0,018 + 7897} = 0,0274 \text{ кг/моль.}
 \end{aligned}$$

Удельное число молей раствора:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{уд}} &= \frac{n}{m} = \frac{\rho - c_2(M_2 - M_1)}{\rho M_1} = \\
 &= \frac{918 - 7897 \cdot (0,058 - 0,018)}{918 \cdot 0,018} = 36,44 \text{ моль/кг.}
 \end{aligned}$$

Пример 3.3. Для двухкомпонентного водно-аммиачного раствора известна зависимость объема раствора от числа молей аммиака при постоянных температуре 293 К, давлении 1 атм и числе молей воды 5,556 моль:

n_2 , моль	0	0,392	0,682	1,498	2,521
$V \cdot 10^4$, м ³	1,00	1,10	1,17	1,34	1,48

Вычислите парциальные мольные объемы обоих компонентов при мольной доле аммиака, равной 0,15.

Дано: двухкомпонентный раствор.

Компонент 1 — вода, H_2O . $M_1 = 0,018$ кг/моль.

Компонент 2 — аммиак, NH_3 . $M_2 = 0,017$ кг/моль.

$n_1 = 5,556$ моль. $N_2 = 0,15$.

Найти: v_1 , v_2 .

Решение. Изобразим графически данную в условии задачи зависимость объема системы от числа молей второго компонента (рис. 3.4).

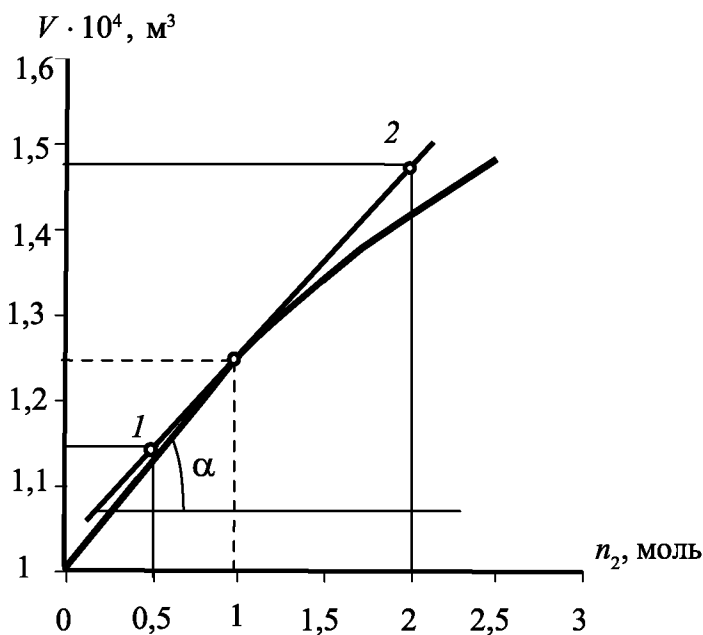


Рис. 3.4. Зависимость полного объема раствора от числа молей второго компонента ($p, T = \text{const}$)

По определению парциальный мольный объем компонента 2 — это частная производная полного объема по числу молей второго компонента в условиях постоянства температуры, давления и числа молей первого компонента, т. е.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = v_2.$$

Полный объем бинарного раствора может быть найден как

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2.$$

По рис. 3.4 найдем частную производную объема по числу молей второго компонента

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1}.$$

Для этого определим угловой коэффициент касательной, проведенной к нашей зависимости в определенной точке.

Данная точка должна показывать число молей второго компонента в растворе при мольной доле его, равной 0,15. Найдем значение n_2 из соотношения

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

$$n_2 = \frac{N_2 n_1}{1 - N_2} = \frac{0,15 \cdot 5,556}{1 - 0,15} = 0,980 \text{ моль}.$$

При числе молей второго компонента 0,98 восстанавливаем перпендикуляр к кривой и проводим к точке пересечения перпендикуляра с кривой касательную. Затем находим угловой коэффициент касательной

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(V)_1 - (V)_2}{(n_2)_1 - (n_2)_2} = \frac{1,15 \cdot 10^{-4} - 1,48 \cdot 10^{-4}}{0,5 - 2,0} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль},$$

$$v_2 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Чтобы найти v_1 , воспользуемся соотношением

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2,$$

причем значение полного объема системы при числе молей второго компонента, которое соответствует мольной доле его 0,15, определим по графику.

$$V = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

$$v_1 = \frac{1,25 \cdot 10^{-4} - 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,98}{5,556} = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Пример 3.4. Для двухкомпонентного раствора: вода (1) — этанол (2) известна зависимость изобарной теплоемкости раствора от числа молей этанола при постоянных параметрах: температуре (293 К), давлении 1 атм и массе воды, равной 0,5 кг:

n_2 , моль	0	1,217	2,717	4,652	7,239
C_p , Дж/К	2090	2402	2734,4	3066	3418,6

Вычислить парциальные мольные изобарные теплоемкости обоих компонентов при мольной доле этанола 0,1.

Дано: двухкомпонентный раствор.

Компонент 1 — вода, H_2O . $M_1 = 0,018 \text{ кг/моль}$.

Компонент 2 — этанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. $M_2 = 0,046 \text{ кг/моль}$.

$m_1 = 0,5 \text{ кг}$. $N_2 = 0,1$.

Найти: $c_{p,1}$; $c_{p,2}$.

Решение. Воспользуемся формулами

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = c_{p,2}; \quad C_p = c_{p,1} \cdot n_1 + c_{p,2} \cdot n_2.$$

Частную производную изобарной теплоемкости раствора по числу молей второго компонента в этой задаче находят графически

(рис. 3.5), проведя к кривой зависимости полной изобарной теплоемкости раствора от числа молей второго компонента касательную в определенной точке A . Эта точка должна показывать число молей второго компонента в растворе при мольной доле его, равной 0,1.

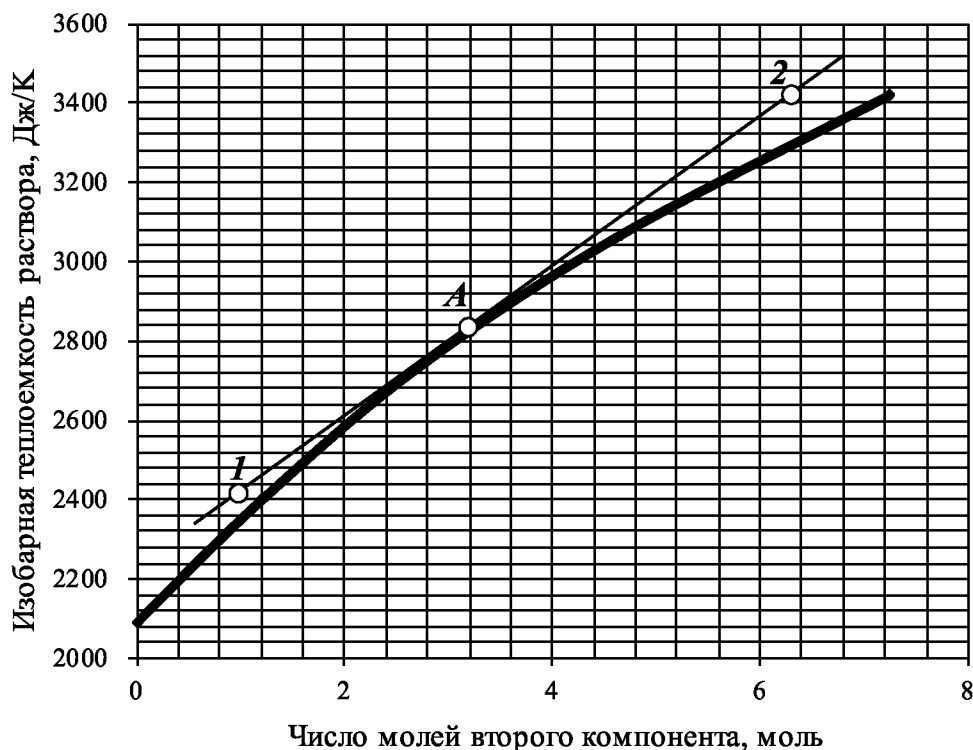


Рис. 3.5. Зависимость полной изобарной теплоемкости раствора от числа молей второго компонента ($p, T = \text{const}$) при постоянной массе первого компонента

Найдем значение n_2 из соотношения $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$:

$$n_2 = \frac{N_2 n_1}{1 - N_2} = \frac{N_2 m_1}{(1 - N_2) M_1} = \frac{0,1 \cdot 0,5}{(1 - 0,1) 0,018} = 3,086 \text{ моль.}$$

При числе молей второго компонента 3,1 (3,086) восстанавливаем перпендикуляр к кривой и проводим к точке пересечения перпендикуляра с кривой касательную.

Затем находим угловой коэффициент касательной по координатам двух достаточно удаленных друг от друга точек на касательной.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(C_p)_1 - (C_p)_2}{(n_2)_1 - (n_2)_2} = \frac{2400 - 3400}{0,8 - 6,2} = 185,2.$$

Угловой коэффициент — величина размерная, и он равен парциальной мольной изобарной теплоемкости второго компонента:

$$c_{p,2} = 185,2 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Иногда зависимость полного свойства от числа молей второго компонента представляет собой практически прямую линию — это только облегчает задачу, так как тут касательная будет совпадать с ходом самой прямой.

Определим из графика (см. рис. 3.5) значение полной изобарной теплоемкости системы при числе молей второго компонента, соответствующей мольной доле его 0,1. Получили $C_p = 2790 \text{ Дж/К}$, а значение числа молей первого компонента найдем как

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{0,5}{0,018} = 27,78 \text{ моль}.$$

$$c_{p,1} = \frac{2800 - 185,2 \cdot 3,086}{27,78} = 80,22 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Пример 3.5. Для двухкомпонентного жидкого раствора ацетон (1-й компонент) — трихлорметан (2-й компонент) при $T = 298 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$ известна зависимость мольного объема раствора v от мольной доли второго компонента N_2 :

N_2	0,0	0,255	0,424	0,617	0,870	1,000
$v \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{моль}$	7,600	7,982	8,359	8,790	9,378	9,800

Определить для обоих компонентов парциальные мольные объемы v_1 и v_2 при мольной доле второго компонента $N_2 = 0,6$.

Дано: двухкомпонентный раствор. Компонент 1 — ацетон.
Компонент 2 — трихлорметан $v_1 = 0,6$.

Найти: v_1 ; v_2 .

Решение. Изображаем данные, приведенные в условии задачи, в виде графической зависимости мольного объема от состава (рис. 3.6). Проводим касательную к точке на кривой, при которой мольная доля трихлорметана (компонент 2) равна 0,6. Касательную проводим до пересечения с осями ординат и по величине, отсекаемой на каждой из осей, находим значения парциальных мольных объемов:

$$v_1 = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$v_2 = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

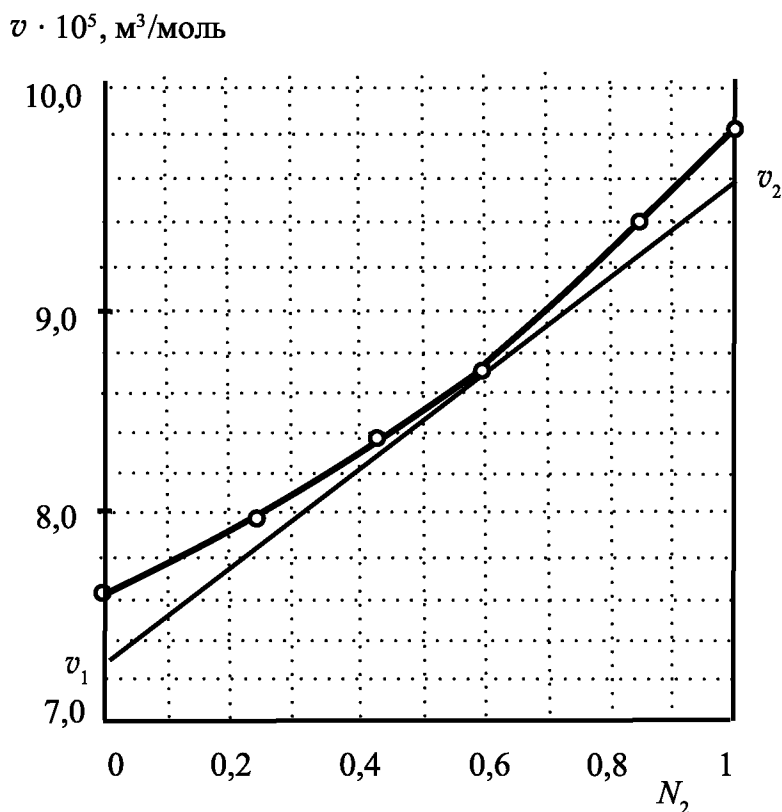


Рис. 3.6. Зависимость мольного объема раствора от мольной доли второго компонента

Пример 3.6. Приготовлен раствор: вода (1) — серная кислота (2), который при 298 К и 1 атм имеет плотность массы 1100 кг/м³ при массовой доле второго компонента 0,157. При этих же условиях плотность массы чистой воды $\rho_1^0 = 998$ кг/м³, а чистой серной кислоты $\rho_2^0 = 1840$ кг/м³. Чему равны молярная масса раствора, его молярный объем и молярное изменение объема при смешении?

Дано: двухкомпонентный раствор.

Компонент 1 — H₂O. $M_1 = 0,018$ кг/моль.

Компонент 2 — H₂SO₄. $M_2 = 0,098$ кг/моль.

$\rho = 1100$ кг/м³; $\rho_1^0 = 998$ кг/м³; $\rho_2^0 = 1840$ кг/м³.

$\phi_2 = 0,157$.

Найти: Δv^m .

Решение. Из определительного выражения функции смешения применительно к объему имеем для молярного изменения объема при смешении:

$$\Delta v^m = v - \sum_k v_k^0 N_k,$$

где v — молярный объем раствора;

v_k^0 — молярный объем чистого компонента k ;

Молярные объемы чистых компонентов находятся по формулам:

$$v_1^0 = \frac{M_1}{\rho_1^0}; \quad v_2^0 = \frac{M_2}{\rho_2^0}.$$

Молярный объем раствора находится по формуле

$$v = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho}.$$

Молярную массу раствора выразим как

$$M = M_1(1 - N_2) + M_2 N_2,$$

тогда мольный объем раствора будет равен

$$v = \frac{M_1(1 - N_2) + M_2 N_2}{\rho}.$$

Нужно определить мольную долю второго компонента. Для перехода от массовой доли серной кислоты φ_2 к мольной доле N_2 воспользуемся формулой

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\varphi_2 / M_2}{(1 - \varphi_2) / M_1 + \varphi_2 / M_2}.$$

Подстановка числовых значений приводит к результату

$$N_2 = \frac{0,157 / 0,098}{(1 - 0,157) / 0,018 + 0,157 / 0,098} = 0,033.$$

Теперь определяем мольную массу раствора такого состава, затем мольный объем раствора и мольный объем смешения:

$$M = 0,018 \cdot (1 - 0,033) + 0,098 \cdot 0,033 = 0,02064 \text{ кг/моль};$$

$$v = \frac{M}{\rho} = \frac{0,02064}{1100} = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$\Delta v^m = 1,82 \cdot 10^{-5} - \frac{(1 - 0,033)0,018}{998} - \frac{0,0033 \cdot 0,098}{1840} = 9,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Пример 3.7. При давлении 1 атм, температуре 298 К имеются два идеальных газа: водород (газ 1) объемом $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ и метан (газ 2) объемом $4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$. При постоянных давлении и температуре их смешивают, причем считается, что образующаяся газовая смесь близка к идеальному газовому раствору. Чему равны

мольные и полные изменения энергии Гиббса, энтальпии, объема, внутренней энергии и энтропии при этом?

Дано: идеальный газ 1 — H_2 ; $V_1 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$.

Идеальный газ 2 — CH_4 ; $V_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$.

$T = 298 \text{ К}$; $p = 1 \text{ атм}$.

Найти: Δg^m , ΔG^m , Δh^m , ΔH^m , Δv^m , ΔV^m , Δu^m , ΔU^m , Δs^m , ΔS^m .

Решение. Изменение термодинамических функций при смешении газов в условиях постоянства (и одинаковости значений) давления и температуры — это соответствующие функции смешения. Известно, что при образовании идеального раствора изменения энтальпии, внутренней энергии и объема не происходит.

Следовательно, $\Delta h^m = 0$; $\Delta H^m = 0$; $\Delta v^m = 0$; $\Delta V^m = 0$; $\Delta u^m = 0$; $\Delta U^m = 0$. А изменение энергии Гиббса и энтропии при смешении можно найти по соответствующим формулам.

Известно, что парциальные мольные функции смешения компонентов раствора равны:

- для энергии Гиббса $\Delta g_k^m = RT \ln N_k$;
- для энтропии $\Delta s_k^m = -R \ln N_k$.

При переходе к мольным функциям смешения получим:

- мольная энергия Гиббса смешения равна $\Delta g^m = \sum_k N_k \Delta g_k^m$;
- мольная энтропия смешения равна $\Delta s^m = \sum_k N_k \Delta s_k^m$.

Подстановка в последние уравнения выражений для парциальных мольных функций смешения приводит к уравнениям следующего вида:

$$\Delta g^m = N_1 RT \ln N_1 + N_2 RT \ln N_2;$$

$$\Delta s^m = N_1 R \ln N_1 + N_2 R \ln N_2.$$

Полные функции смешения можно найти как

$$\Delta G^m = n \Delta g^m, \quad \Delta S^m = n \Delta s^m,$$

а также по развернутым формулам типа

$$\Delta G^m = n_1 RT \ln N_1 + n_2 RT \ln N_2,$$

$$\Delta S^m = n_1 R \ln N_1 + n_2 R \ln N_2.$$

Для того, чтобы воспользоваться этими формулами, нужно вычислить из данных условия задачи значения мольных долей каждого газа в образовавшейся газовой смеси, а число молей каждого компонента — по уравнению состояния идеального газа.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad n_1 = \frac{pV_1}{RT}, \quad n_2 = \frac{pV_2}{RT}.$$

Результаты расчетов приводят к следующим значениям:

$$n_1 = \frac{pV_1}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 3,5 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 298} = 1,43 \text{ моль};$$

$$n_2 = \frac{pV_2}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 298} = 1,63 \text{ моль}.$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1,63}{1,43 + 1,63} = 0,533.$$

Мольную долю первого компонента можно найти по такой же формуле, а можно, используя уравнение связи между мольными долями бинарного раствора:

$$N_1 + N_2 = 1; \quad N_1 = 1 - 0,533 = 0,467.$$

Подстановка численных значений и дальнейший расчет приводят к следующему результату:

– мольное изменение энергии Гиббса при смешении газов:

$$\Delta g^m = N_1 RT \ln N_1 + N_2 RT \ln N_2 = 0,467 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(0,467) + 0,533 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(0,533) = -1712 \text{ Дж/моль};$$

– полное изменение энергии Гиббса при смешении газов:

$$\Delta G^m = n_1 RT \ln N_1 + n_2 RT \ln N_2 = 1,43 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(0,467) + 1,63 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(0,533) = -5238,5 \text{ Дж};$$

– мольное изменение энтропии при смешении газов:

$$\Delta s^m = N_1 R \ln N_1 + N_2 R \ln N_2 = 0,467 \cdot 8,314 \cdot \ln(0,467) + 0,533 \cdot 8,314 \cdot \ln(0,533) = -5,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

– полное изменение энтропии при смешении газов:

$$\Delta S^m = (n_1 + n_2) \cdot \Delta s^m = (1,43 + 1,63) \cdot (-5,74) = -17,56 \text{ Дж/К}.$$

Пример 3.8. Для двухкомпонентного жидкого раствора вода H_2O (1-й компонент) — уксусная кислота CH_3COOH (2-й компонент) известна зависимость изобарной теплоемкости C_p от массы кислоты m_2 ($T = 298 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$) при постоянной массе воды $m_1 = 0,5 \text{ кг}$:

m_2 , кг	0,0	0,057	0,088	0,103	0,161	0,260
C_p , Дж/К	2090	2238	2314	2348	2476	2682

Удельные изобарные теплоемкости чистых компонентов 1 и 2 ($c_{p,\text{уд},1}^\circ$, $c_{p,\text{уд},2}^\circ$) равны 4180 и 2056 Дж/(К · моль).

Постройте график зависимости изобарной теплоемкости смешения раствора ΔC_p^m от числа молей кислоты n_2 и определите для

обоих компонентов их парциальные молярные изобарные теплоемкости смешения Δc_{p1}^m и Δc_{p2}^m при молярной доле второго компонента $N_2 = 0,05$.

Дано: бинарный раствор H_2O (1-й компонент) — CH_3COOH (2-й компонент).

$M_1 = 0,018$ кг/моль; $M_2 = 0,060$ кг/моль. $m_1 = 0,5$ кг; $N_2 = 0,05$.

$C_p = f(m_2)$; $c_{p,уд,1}^o = 4180$ Дж/(К · моль);

$c_{p,уд,2}^o = 2056$ Дж/(К · моль).

Найти: $\Delta c_{p,1}^m$ и $\Delta c_{p,2}^m$.

Решение. Решение основано на следующих формулах:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2};$$

$$\Delta C_p^m = C_p - C_p^o = C_p - (C_{p,1}^o + C_{p,2}^o) = C_p - (c_{p,уд,1}^o m_1 + c_{p,уд,2}^o m_2).$$

Используя эти формулы, данные таблицы из условия задачи переводят в требуемый формат для построения нужной зависимости.

Пример расчета:

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{0,057}{0,060} = 0,983 \text{ моль.}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p^m &= C_p - C_p^o = C_p - (C_{p,1}^o + C_{p,2}^o) = C_p - (c_{p,уд,1}^o m_1 + c_{p,уд,2}^o m_2) = \\ &= 2238 - (4180 \cdot 0,5 + 2056 \cdot 0,057) = 30,81 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Остальные результаты приводим в виде таблицы:

ΔC_p^m , Дж/К	0	30,81	41,07	46,20	54,98	57,44
n_2 , моль	0	0,983	1,47	1,72	2,68	4,33

По данным таблицы строим графическую зависимость (рис. 3.7)

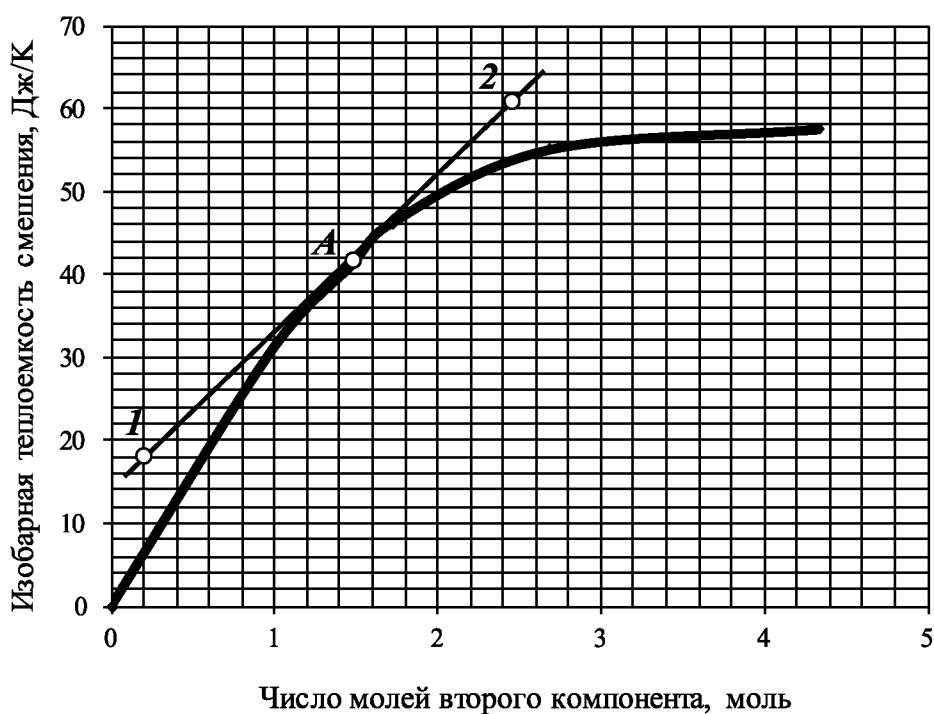


Рис. 3.7. Зависимость полной изобарной теплоемкости смешения от числа молей второго компонента

Парциальные мольные, изобарную теплоемкость смешения второго компонента находят как частную производную, которую, в свою очередь, определяют как угловой коэффициент касательной, проведенной к определенной точке графической зависимости полной изобарной теплоемкости раствора от числа молей второго компонента. Чтобы определить, к какой именно точке нужно провести касательную, следует воспользоваться следующими формулами:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$$

$$n_2 = \frac{N_2 n_1}{1 - N_2} = \frac{N_2 m_1}{(1 - N_2) M_1} = \frac{0,05 \cdot 0,5}{(1 - 0,05) 0,018} = 1,46 \text{ моль.}$$

Проводим к зависимости $\Delta C_p^m = f(n_2)$ касательную в точке на кривой, соответствующей $n_2 = 1,46$ моль. Определяем угловой коэффициент, численно равный тангенсу угла наклона касательной к оси абсцисс.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(\Delta C_p^m)_1 - (\Delta C_p^m)_2}{(n_2)_1 - (n_2)_2} = \frac{18 - 60}{0,2 - 2,4} = 19,1.$$

Тангенс — величина безразмерная, а угловой коэффициент — размерная.

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta c_{p,2}^m = \left(\frac{\partial \Delta C_p^m}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = 19,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Далее для решения необходимо использовать соотношение

$$\Delta C_p^m = \Delta c_{p,2}^m \cdot n_2 + \Delta c_{p,1}^m \cdot n_1,$$

где ΔC_p^m — полная изобарная теплоемкость смешения раствора;

$\Delta c_{p,2}^m$ и $\Delta c_{p,1}^m$ — парциальные мольные изобарные теплоемкости смешения второго и первого компонентов раствора.

Определив значение полной изобарной теплоемкости смешения раствора в точке A по графику $\Delta C_p^m = 41 \text{ Дж}/\text{К}$ и зная величину парциальной мольной изобарной теплоемкости смешения второго компонента, можно найти парциальную мольную изобарную теплоемкость смешения первого компонента как

$$\Delta c_{p,1}^m = \frac{\Delta C_p^m - \Delta c_{p,2}^m \cdot n_2}{n_1} = \frac{\Delta C_p^m - \Delta c_{p,2}^m \cdot n_2}{m_1/M_1}.$$

$$\Delta c_{p,1}^m = \frac{41,0 - 19,1 \cdot 1,46}{0,5/0,018} = 0,47 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задачи для расчетной работы

Задачи 3.1.1–3.1.20

Известны значения изобарных теплоемкостей C_p растворов, в каждом из которых число молей первого компонента n_1 одинаково ($n_1 = 25$ моль), а число молей второго компонента n_2 изменяется (табл. 3.1). Определите графически парциальную мольную изобарную теплоемкость второго компонента и вычислите парциальную мольную изобарную теплоемкость первого компонента в растворе с числом молей второго компонента, равным n_2 , природа которого указана в табл. 3.2.

Таблица 3.1

Данные для построения графических зависимостей

Раствор вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)								
n_2 , моль	0	2	3,4	4,6	6	7,4	9	11
C_p , Дж/К	2090	2580	2880	3080	3300	3500	3660	3860
Раствор вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)								
n_2 , моль	0	2	3	5	6,2	8	9,6	11
C_p , Дж/К	2090	2620	2840	3240	3440	3700	3890	4000
Раствор вода (1-й компонент) — уксусная кислота (2-й компонент)								
n_2 , моль	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
C_p , Дж/К	2090	2200	2290	2360	2420	2460	2500	2520

Таблица 3.2

Данные для задач 3.1.1–3.1.20

№ задачи	Природа раствора	n_2 , моль
3.1.1	Вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)	2,0
3.1.2	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	9,0
3.1.3	Вода (1-й компонент) — уксусная кислота (2-й компонент)	0,6

№ задачи	Природа раствора	n_2 , моль
3.1.4	Вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)	3,0
3.1.5	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	8,0
3.1.6	Вода (1-й компонент) — уксусная кислота (2-й компонент)	0,8
3.1.7	Вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)	4,0
3.1.8	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	7,0
3.1.9	Вода (1-й компонент) — уксусная кислота (2-й компонент)	1,0
3.1.10	Вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)	5,0
3.1.11	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	6,0
3.1.12	Вода (1-й компонент) — уксусная кислота (2-й компонент)	1,2
3.1.13	Вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)	6,0
3.1.14	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	5,0
3.1.15	Вода (1-й компонент) — уксусная кислота (2-й компонент)	1,4
3.1.16	Вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)	7,0
3.1.17	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	4,0
3.1.18	Вода (1-й компонент) — уксусная кислота (2-й компонент)	1,6
3.1.19	Вода (1-й компонент) — этанол (2-й компонент)	8,0
3.1.20	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	3,0

Задачи 3.2.1–3.2.20

Имеются данные для построения зависимостей мольного объема некоторых растворов от мольной доли второго компонента в этих растворах (табл. 3.3). Для раствора, выбранного согласно табл. 3.4, постройте графическую зависимость мольного объема раствора от состава, выраженного в мольных долях второго компонента. Определите парциальные мольные объемы компонентов 1 и 2 в растворе с мольной долей второго компонента, равной N_2 .

Таблица 3.3

Данные для построения графических зависимостей

Раствор сероуглерод (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)								
N_2	0	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$v \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{моль}$	6,10	6,50	6,68	6,84	7,12	7,34	7,44	7,54
Раствор вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)								
N_2	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9	1,0
$v \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{моль}$	1,80	1,92	2,18	2,38	2,62	2,88	3,58	3,98
Раствор вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)								
N_2	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	1,0
$v \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{моль}$	1,80	1,94	2,20	2,54	3,02	4,22	4,96	7,54
Раствор ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)								
N_2	0	0,1	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$v \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{моль}$	7,54	7,64	7,90	8,08	8,54	9,12	9,50	9,90

Таблица 3.4

Данные для задач 3.2.1–3.2.20

№ задачи	Природа раствора	N_2
3.2.1	Сероуглерод (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,2
3.2.2	Вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)	0,8
3.2.3	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,2
3.2.4	Ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)	0,8
3.2.5	Сероуглерод (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,3
3.2.6	Вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)	0,7
3.2.7	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,3
3.2.8	Ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)	0,7
3.2.9	Сероуглерод (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,4
3.2.10	Вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)	0,6

№ задачи	Природа раствора	N_2
3.2.11	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,4
3.2.12	Ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)	0,6
3.2.13	Сероуглерод (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,5
3.2.14	Вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)	0,5
3.2.15	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,5
3.2.16	Ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)	0,5
3.2.17	Сероуглерод (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,6
3.2.18	Вода (1-й компонент) — метанол (2-й компонент)	0,4
3.2.19	Вода (1-й компонент) — ацетон (2-й компонент)	0,6
3.2.20	Ацетон (1-й компонент) — хлороформ (2-й компонент)	0,4

Задачи 3.3.1–3.3.20

Имеются данные для построения зависимостей мольного объема некоторых растворов от мольной доли второго компонента в этих растворах (табл. 3.3). Для раствора, выбранного согласно табл. 3.4, постройте графическую зависимость мольного объема раствора от состава, выраженного в мольных долях второго компонента. Определите по этой зависимости мольные объемы смешения компонентов 1 и 2 в растворе с разными мольными долями второго компонента (5–7 точек) и постройте графическую зависимость мольного объема смешения от мольной доли второго компонента.

Задачи 3.4.1–3.4.20

Определите мольный объем и плотность массы раствора, выбранного согласно табл. 3.5, образованного водой (компонент 1) и веществом A (компонент 2), в предположении о том, что раствор при 293 К и 1 атм близок к идеальному. Плотность воды при температуре опыта равна 998,2 кг/м³, плотность вещества A ρ_2° , а его мольная доля в растворе N_2 .

Таблица 3.5

Данные для задач 3.4.1–3.4.20

№ задачи	Вещество A	ρ_2^0 , кг/м ³	N_2
3.4.1	Ацетон C_3H_6O	790,5	0,5
3.4.2	Этанол C_2H_6O	789,3	0,5
3.4.3	Метанол CH_4O	791,5	0,2
3.4.4	Пиридин C_5H_5N	982	0,1
3.4.5	Диоксан $C_4H_8O_2$	1033,8	0,1
3.4.6	Муравьиная кислота CH_2O_2	1219,6	0,7
3.4.7	1-Бутанол $C_4H_{10}O$	808,6	0,3
3.4.8	1-Пропанол C_3H_8O	804	0,7
3.4.9	Пропионовая кислота $C_3H_6O_2$	992	0,7
3.4.10	Уксусная кислота $C_2H_4O_2$	1049,1	0,2
3.4.11	Ацетон C_3H_6O	790,5	0,5
3.4.12	Этанол C_2H_6O	789,3	0,5
3.4.13	Метанол CH_4O	791,5	0,5
3.4.14	Пиридин C_5H_5N	982	0,5
3.4.15	Диоксан $C_4H_8O_2$	1033,8	0,5
3.4.16	Муравьиная кислота CH_2O_2	1219,6	0,4
3.4.17	1-Бутанол $C_4H_{10}O$	808,6	0,6
3.4.18	1-Пропанол C_3H_8O	804	0,4
3.4.19	Пропионовая кислота $C_3H_6O_2$	992	0,1
3.4.20	Уксусная кислота $C_2H_4O_2$	1049,1	0,5

Контрольные вопросы для самоподготовки к защите расчетной работы

1. Охарактеризуйте качественную и количественную сторону понятия «раствор». Какие типы растворов вам известны.
2. Как можно выразить концентрацию раствора?
3. Как связаны между собой концентрационные шкалы?
4. Что такое парциальное мольное свойство компонента раствора? Для чего введено это понятие?
5. Какие соотношения существуют между парциальными мольными свойствами компонентов бинарного раствора?
6. Расскажите об определении парциального мольного объема компонента раствора по зависимости полного объема раствора от числа молей одного из компонентов. Как можно определить при этом парциальное мольное свойство второго компонента?
7. Как можно определить парциальный мольный объем компонентов раствора по зависимости мольного объема раствора от мольной доли одного из компонентов?
8. Расскажите о методе Розебома.
9. Что такое идеальный раствор? Какие виды идеальных растворов вам известны?
10. Что принимается за стандартное состояние в различных моделях идеальных растворов?
11. Чему равен химический потенциал компонента неидеального раствора?
12. Что такое симметричная и несимметричная системы сравнения?
13. Что называется функцией смешения?
14. Что такое парциальная мольная функция смешения?
15. Как, располагая парциальными мольными функциями смешения, можно вычислить мольную и полную функции смешения?
16. Чему равна парциальная мольная энергия Гиббса смешения при образовании идеального газового раствора? Является ли процесс образования идеального газового раствора самопроизвольным?
17. Чему равна мольная энтропия смешения при образовании идеального газового раствора?
18. Чему равны полные энтальпии и внутренние энергии смешения при образовании идеального газового раствора?
19. Изменяется ли объем системы, если в ней образуется идеальный газовый раствор?

20. Что такое парадокс Гиббса?
21. Как можно рассчитать функции смешения при образовании реального газового раствора?
22. Покажите, что коэффициент активности — это мера отклонения свойств раствора от идеального.
23. Что такое избыточные функции?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Введение в физическую химию : метод. указания для самостоятельной работы по курсу физической химии / Е. И. Степановских, А. А. Софронов, Н. С. Белова. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2004.
- Домашнее задание по курсу «Физическая химия» : в 2 ч. : метод. пособие для самостоятельной работы студентов / Л. А. Брусницына, В. И. Двойнин, Е. И. Степановских. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2003.
- Ипполитов Е. Г.* Физическая химия / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков. М. : Изд. центр «Академия», 2005.
- Казанская А. С.* Расчеты химических равновесий : сб. примеров и задач / А. С. Казанская, В. А. Скобло. М. : Высш. шк., 1974.
- Карякин Н. В.* Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. М. : Изд. центр «Академия», 2003.
- Киселева Е. В.* Сборник примеров и задач по физической химии / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. М. : Высш. шк., 1983.
- Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой М. : ТИР Арис, 2010.
- Основы физической химии : учеб. пособие : в 2 ч / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. М. : БИНОМ ; Лаборатория знаний, 2013.
- Парциальные мольные свойства компонентов : задачи для самостоятельной работы по физической химии / Н. К. Булатов, Т. П. Больщикова, А. А. Урицкая, А. Б. Лундин. Свердловск : Изд-во УПИ, 1989.
- Расчет изменений энтропии в системах без химического превращения : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2008.
- Расчет интенсивных и экстенсивных свойств однородных систем : метод. указания к практическим занятиям по физической химии / Н. К. Булатов, А. Б. Лундин. Екатеринбург : Изд-во УПИ, 1993.
- Расчет мольных и полных изменений экстенсивных свойств чистых веществ : метод. указания к практ. занятиям по физической химии /

- Н. К. Булатов, А. Б. Лундин, Т. П. Большикова, А. А. Урицкая. Свердловск : Изд-во УПИ, 1991.
- Расчет равновесного состава идеальной газовой системы : метод. указания для самостоятельной работы по курсу физической химии / Е. И. Степановских, А. А. Софронов, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2004.
- Салем Р. Р. Физическая химия. Термодинамика : учеб. пособие для вузов / Р. Р. Салем. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004.
- Стромберг А. Г. Сборник задач по химической термодинамике / А. Г. Стромберг, Х. А. Лельчук, А. И. Картушинская. М. : Высш. шк., 1985.
- Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. М. : Химия ; КолосС, 2004.
- Термодинамические характеристики идеальных и реальных растворов : метод. указания для самостоятельной работы по курсу физической химии / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2005.
- Физическая и коллоидная химия. Задачи : учеб. пособие / Л. А. Брусницына, Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2009.
- Физическая химия. Опыт решения задач на российских студенческих олимпиадах : учеб. пособие / Н. К. Булатов, Е. И. Степановских. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2008.
- Физическая химия : примеры решения задач : учеб.-метод. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013.
- Физическая химия : сб. вопросов и задач / Н. И. Савиткин [и др.]. Ростов н/Д : Феникс, 2014.
- Функции смешения и растворения : задачи для самостоятельной работы по физической химии / Н. К. Булатов, Т. П. Большикова, А. А. Урицкая, А. Б. Лундин. Свердловск : Изд-во УПИ, 1990.
- Характеристические функции. Соотношение Максвелла : метод. указания для самостоятельной работы по курсу физической химии / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Ю. Н. Макурин, Л. Н. Маскаева. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2005.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

$\Delta h_{\text{обр},298}^{\circ}$ — стандартные молярные изменения энтальпии при образовании данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К.

s_{298}° — стандартная молярная энтропия чистого вещества при 298 К.

Изобарная молярная теплоемкость вещества при температуре T выражается уравнениями, Дж/(моль · К): $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$.

Вещество	$\Delta h^{\circ}_{\text{обр},298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c^{\circ}_p(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
<i>Простые вещества и неорганические соединения</i>						
H ₂ (г)	0	130,52	27,28	3,26	—	0,5
N ₂ (г)	0	191,5	27,88	4,27	—	—
O ₂ (г)	0	205,04	31,46	3,39		–3,77
CO (г)	—	197,55	28,41	4,1	—	–0,46
CO ₂ (г)	—	213,66	41,14	9,04	—	–8,54
H ₂ O (ж)	–285,83	69,95	39,02	76,64	11,96	—
H ₂ O (г)	–241,81	188,72	30,00	10,71		0,33
H ₂ O ₂ (ж)	–187,86	109,60	53,60	117,60	—	—
H ₂ O ₂ (г)	–135,88	234,41	52,30	11,88	—	–11,88
H ₂ S (г)	–20,6	205,70	29,37	15,4	—	—
NH ₃ (г)	–45,94	192,66	29,80	25,48	—	–1,67
NO ₂ (г)	34,19	240,06	41,16	11,33	—	–7,02
N ₂ O (г)	82,01	219,83	45,69	8,62	—	–8,53

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta h^\circ_{\text{обр}, 298^\circ}$ кДж/моль	$S^\circ_{298^\circ}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
SO ₂ Cl ₂ (ж)	–394,13	216,31	133,89	—	—	—
SO ₂ Cl ₂ (г)	–136,17	311,29	87,91	16,15	—	–14,15
SO ₂ (г)	–296,9	248,07	46,19	7,87	—	–7,7
SO ₃ (г)	–395,85	256,69	64,98	11,75	—	–16,37
<i>Органические соединения</i>						
CH ₄ (г) метан	–74,85	186,27	14,32	74,66	–17,43	—
CH ₅ N (г) метиламин	–23,01	242,59	14,70	132,60	–41,08	—
HCOOH (ж) муравьиная к-та	–424,76	128,95	99,04	—	—	—
HCOOH (г) муравьиная к-та	–378,80	248,77	19,40	112,80	–47,50	—
C ₂ H ₆ (г) этан	–84,67	229,49	5,75	175,11	–57,85	—
C ₂ H ₄ (г) этилен	52,3	219,45	11,32	122,01	–37,9	—
C ₂ H ₇ N (г) диметил- амин	–18,83	272,96	4,54	242,10	–86,84	—
C ₃ H ₈ (г) пропан	–103,85	269,91	1,72	270,75	–94,48	—
C ₃ H ₆ (г) пропен	20,41	266,94	12,44	188,38	–47,60	—
C ₄ H ₈ (г) 1-бутен	–0,13	305,6	21,47	258,4	–80,84	—
C ₄ H ₈ (г) цис-2-бутен	–5,69	300,83	8,56	269,08	82,98	—

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta h^{\circ}_{\text{обр},298^{\circ}}$ кДж/моль	$\Delta^{\circ}_{298^{\circ}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
C_4H_8 (г) транс- 2-бутен	–11,17	296,45	8,38	307,54	–148,26	—
C_4H_{10} (г) бутан	–126,15	310,12	18,23	303,56	–92,65	—
C_4H_{10} (г) изобутан	–134,52	294,64	9,61	344,79	–128,83	—
CH_4O (ж) метанол	–238,57	126,78	81,6	—	—	—
CH_4O (г) метанол	–201,00	239,76	15,28	105,2	–34,04	—
CCl_4 (ж) тетрахлор- метан	–132,84	216,19	131,70	—	—	—
CCl_4 (г) тетрахлор- метан	–100,42	310,12	59,36	97,00	–49,57	—
CHCl_3 (ж) трихлор- метан	–132,21	202,92	116,30	—	—	—
CHCl_3 (г) трихлор- метан	–101,25	295,64	29,50	148,90	–90,70	—
CH_2Cl_2 (ж) дихлор- метан	–124,26	178,66	100,00	—	—	—
CH_2Cl_2 (г) дихлор- метан	–95,39	270,24	22,09	111,30	–46,36	—
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (ж) этанол	–276,98	160,67	111,96	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (г) этанол	–234,80	281,38	10,99	204,70	–74,20	—

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta h^{\circ}_{\text{обр}, 298^{\circ}}$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298^{\circ}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$C_2H_4O_2$ (ж) уксусная кислота	–484,09	159,83	122,43	—	—	—
$C_2H_4O_2$ (г) уксусная кислота	–434,84	282,5	14,82	196,7	–77,7	—
C_3H_6O (ж) ацетон	–248,11	200,44	125,0	—	—	—
C_3H_6O (г) ацетон	–217,57	294,93	22,47	201,80	–63,50	—
C_3H_8O (ж) 1-пропанол	–304,55	192,88	148,60	—	—	—
C_3H_8O (г) 1-пропанол	–257,53	324,80	13,10	277,50	–98,44	—
$C_4H_{10}O$ (ж) бутанол	–325,56	225,73	183,26	—	—	—
$C_4H_{10}O$ (г) бутанол	–274,43	363,17	14,68	358,10	–129,00	—
C_5H_{12} (ж) пентан	–173,33	262,85	172,90	—	—	—
C_5H_{12} (г) пентан	–146,44	348,95	6,90	425,93	–154,39	—
C_5H_5N (ж) пиридин	99,96	177,90	132,72	—	—	—
C_5H_5N (г) пиридин	140,16	282,80	–18,45	370,10	–154,30	—
C_6H_6 (г) бензол	82,93	269,20	–21,09	400,12	–169,87	—
C_6H_6 (ж) бензол	49,03	173,26	59,50	255,01	—	—
C_6H_5Cl (ж) хлорбензол	10,79	209,20	145,60	—	—	—

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta h^{\circ}_{\text{обр},298^{\circ}}$ кДж/моль	$\Delta^{\circ}_{298^{\circ}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (г) хлорбензол	51,84	313,46	–3,09	388,92	–166,25	—
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж) анилин	31,09	191,29	190,79	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (г) анилин	86,86	319,20	–6,00	439,40	–185,30	—
C_6H_{12} (ж) цикло- гексан	–156,23	204,35	156,48	—	—	—
C_6H_{12} (г) цикло- гексан	–123,14	298,24	–51,71	598,77	–230,00	—
C_6H_{14} (ж) гексан	–198,82	296,02	194,93	—	—	—
C_6H_{14} (г) гексан	–167,19	388,40	8,66	505,85	–184,43	—
C_7H_8 (ж) толуол	12,01	220,96	59,62	326,98	—	—
C_7H_8 (г) толуол	50,00	320,66	–21,95	476,85	–190,33	—
C_7H_{16} (ж) гептан	–224,54	328,79	138,91	—	—	—
C_7H_{16} (г) гептан	–187,78	427,90	10,00	587,14	–215,56	—
$o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (ж) o -ксилол	–24,43	246,02	187,86	—	—	—
$o\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г) o -ксилол	19,00	352,75	0,04	504,59	–193,55	—
$m\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (ж) m -ксилол	–25,42	252,17	183,26	—	—	—
$m\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г) m -ксилол	17,24	357,69	–11,30	526,64	–204,76	—

Окончание таблицы

Вещество	$\Delta h^{\circ}_{\text{обр},298^{\circ}}$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298^{\circ}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_p^{\circ}(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$n\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (ж) n -ксилол	−24,43	247,69	183,68	—	—	—
$n\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г) n -ксилол	17,95	352,42	−10,67	521,03	−200,66	—
C_8H_{10} (ж) этилбензол	−12,48	255,35	186,58	—	—	—
C_8H_{10} (г) этилбензол	29,79	360,45	−15,61	548,82	−220,37	—
C_8H_{18} (г) октан	−208,45	466,73	6,91	741,9	−397,27	—
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (г) додекан	−286,69	622,54	14,19	844,82	593,08	—

Приложение 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Вещество	Температура кипения, К	$\Delta h^{\circ}_{\text{исп}}$, кДж/моль	$\Delta s^{\circ}_{\text{исп}}$, Дж/(моль · К)
CCl_4 тетрахлорметан	349,88	30,02	85,79
CHCl_3 хлороформ	334,35	29,52	88,3
CH_2Cl_2 дихлорметан	313,25	28,05	89,6
CH_2O_2 муравьиная к-та	373,8	46,3	123,9
CH_4O метанол	337,77	35,29	104,7
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ этанол	351,47	39,3	111,8
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ этиленгликоль	470,39	48,6	103,4
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ацетон	329,28	29,107	88,3
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ пропанол	370,35	41,248	111,3
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ бутанол	390,83	43,17	110,4
C_5H_{12} пентан	309,22	25,797	83,5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ пиридин	388,38	35,136	90,5
C_6H_6 бензол	353,25	30,78	87,2
C_6H_{12} циклогексан	353,88	29,98	84,7
C_6H_{14} гексан	341,89	24,872	84,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ хлорбензол	404,85	36,55	90,3
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ анилин	457,55	44,56	97,4
C_7H_8 толуол	383,77	33,205	86,5
C_7H_{16} гептан	371,6	31,72	85,4
C_8H_{10} <i>o</i> -ксилол	417,56	36,84	88,2
C_8H_{10} <i>m</i> -ксилол	412,23	36,38	88,3
C_8H_{10} <i>n</i> -ксилол	411,5	36,01	87,5
C_8H_{10} этилбензол	409,3	35,59	86,9