



**О. В. Лефедова
Ю.Е. Романенко**

Химическая термодинамика

Учебно-методическое пособие
для аспирантов



**Иваново
2016**

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Лефедова, Ю.Е. Романенко

Х и м и ч е с к а я т е р м о д и н а м и к а

Учебно-методическое пособие
для аспирантов

Иваново 2016

Лефедова, О.В. Химическая термодинамика : учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, Ю.Е. Романенко; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 82 с.

Необходимость написания данного учебно-методического пособия связана с вступлением в силу ФГОС РФ для учащихся третьей ступени высшего профессионального образования – аспирантов и ограниченностью числа учебных пособий по дисциплинам, оговоренным учебным планом их подготовки.

Пособие включает разделы, посвященные положениям классической химической термодинамики, содержит краткую теоретическую часть, уравнения и формулы, необходимые для проведения расчетов, задачи для самостоятельного решения и разбора с группой при проведении практических занятий, а также тест-задания для проверки знаний по разделу "Химическая термодинамика" как одному из важнейших разделов общего курса физической химии. Отдельные задачи заимствованы из различных задачников и учебников.

Пособие предназначено для самостоятельной работы аспирантов, желающих систематизировать свои знания в области химической термодинамики.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.В. Ключев (Ивановский государственный университет); доктор химических наук, профессор А.П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Лефедова, О.В., Романенко Ю.Е., 2016
© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	Введение в химическую термодинамику. Основные понятия и определения	3
2.	Теоретическое введение в электрохимию.	10
2.1.	Растворы электролитов	11
2.2.	Средняя ионная активность и коэффициента активности	13
2.3.	Основные понятия электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля.	15
2.4.	Электрическая проводимость электролитов	16
3.	Гальванические элементы и ЭДС	17
4.	Тест-задания для проверки знаний по разделу "I и II законы термодинамики"	29
5.	Тест-задания для проверки знаний по разделу "Растворы электролитов. Гальванические элементы и ЭДС".....	48
6.	Оценка ответов на вопросы тест-заданий с учетом сложности вопросов.	66
7.	Задачи для самостоятельной работы	67
8.	Вопросы для самоподготовки и проверки знаний	70
	Библиографический список	73
	Приложение	74



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Согласно *первому* *закону* *термодинамики*, количество теплоты, подведенное к системе, расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы. Из свойств величин, характеризующих состояние системы, следует, что теплота не является функцией состояния. Поэтому теплота не может быть рассчитана исходя из характеристик начального и конечного состояний термодинамической системы. Однако при определенных условиях, например при постоянном объеме или постоянном давлении, теплота процесса приобретает свойства функции состояния.



Раздел химической термодинамики, посвященный исследованиям тепловых эффектов различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, растворения, разбавления и пр. называется *термохимией*.

Под *тепловым эффектом химической реакции* понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой при условии, что процесс протекает необратимо при постоянном давлении или объеме, а температура исходных веществ равна температуре конечных продуктов.

Тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H^\circ(T)$ не зависит от пути процесса и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Данное положение называется *законом Гесса* и позволяет проводить практические расчеты тепловых эффектов физико-химических процессов.

При практических расчетах тепловые эффекты химических реакций рассчитывают по первому и второму следствиям из закона Гесса.

По *первому следствию из закона Гесса* тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(298)_{\text{кон}} - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(298)_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $\Delta_r H^\circ(298)$ – тепловой эффект реакции при стандартных температуре 298 К и давлении $P^\circ = 1,0133 \cdot 10^5$ Па; $\Delta_f H^\circ(298)_i$ – теплоты образования продуктов

реакции и исходных веществ; v_i - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ.

Стандартные теплоты образования различных веществ приведены в справочной литературе, например в [1]. Под *стандартной теплотой образования* понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивом стандартном состоянии. Необходимые в практических расчетах значения теплот образования газообразных веществ приведены в табл.1 Приложения.

По *второму следствию из закона Гесса* тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_i v_i \Delta_{cr} H_i^\circ(298)_{\text{исх}} - \sum_i v_i \Delta_{cr} H_i^\circ(298)_{\text{кон}}, \quad (2)$$

где $\Delta_{cr} H^\circ(298)$ – *стандартная теплота сгорания* исходных веществ и продуктов реакции до высших солеобразующих окислов.

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. Характер данной зависимости определяется теплоемкостью веществ – участников реакции.

Под *молярной теплоемкостью вещества* понимают количество теплоты, которое необходимо сообщить 1 молю вещества для нагревания на 1 К. Различают *теплоемкости при постоянном давлении* – индекс **p**, и *теплоемкости при постоянном объеме* – индекс **v**, а также *средние и истинные теплоемкости* веществ. Если средняя теплоемкость постоянна в данном температурном интервале, то истинная теплоемкость c_i зависит от температуры.

Истинная теплоемкость индивидуальных веществ может быть рассчитана по температурным рядам теплоемкости:

для органических веществ

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2; \quad (3)$$

для неорганических веществ

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i' T^{-2}. \quad (4)$$

Коэффициенты полиномов 3 и 4 **a**, **b**, **c** и **c'** для индивидуальных веществ приведены в справочной литературе [1], стр. 72-89. Для некоторых веществ и соединений эти данные представлены в Приложении.

Изменение теплоемкости веществ в ходе реакции $\Delta_r c_p$ можно рассчитать по обобщенному уравнению (5):

$$\Delta_r c_p = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2}, \quad (5)$$

где $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ – изменение коэффициентов температурных рядов теплоемкости в ходе реакции.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением Кирхгофа, которое в дифференциальной форме записывается в виде (6):

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\circ(T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что влияние температуры на тепловой эффект химической реакции определяется знаком $\Delta_r c_p$. Если $\Delta_r c_p > 0$, то тепловой эффект реакции возрастает, а если $\Delta_r c_p < 0$, то уменьшается с ростом температуры. При $\Delta_r c_p = 0$ тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Если проинтегрировать уравнение (6) в пределах от стандартной температуры до температуры T с учетом температурного ряда (5) для расчета изменения температуры, то можно получить интегральную форму уравнения Кирхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет рассчитать значения тепловых эффектов реакции при различных температурах с использованием данных по стандартным теплотам образования веществ и коэффициентам температурных рядов теплоемкости, которые приведены в справочной литературе, например [1], стр. 72-89 и в Приложении.

Другим методом расчета тепловых эффектов реакции при различных температурах является использование данных по высокотемпературным составляющим энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(298)]$. По данному методу тепловой эффект реакции при температуре T можно найти из выражения (8):

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \Delta_r [H^\circ(T) - H^\circ(298)], \quad (8)$$

где $\Delta_r [H^\circ(T) - H^\circ(298)]$ – изменение высокотемпературной составляющей энтальпии в ходе реакции, которое находится на основании I следствия из закона Гесса с использованием справочных данных, например, приведенных в [1], табл.50. Высокотемпературные составляющие энтальпии некоторых газообразных веществ приведены в Приложении.

Второй закон термодинамики вводит понятие энтропии как меру той энергии, которая не может быть переведена в полезную работу и рассеивается в ходе процесса. Энтропия представляет собой приведенную теплоту и для обратимого процесса равна отношению количества теплоты, выделившегося или поглотившегося при переходе системы из начального в конечное состояние, к температуре. Энтропия обладает свойствами функции состояния, и стандартное изменение энтропии в ходе процесса $\Delta_r S^\circ(298)$ может быть рассчитано из справочных данных аналогично изменению энтальпии по уравнению (9):

$$\Delta_r S^\circ(298) = \sum_i \nu_i S_{f_i}^\circ(298)_{\text{кон}} - \sum_i \nu_i S_{f_i}^\circ(298)_{\text{исх}}, \quad (9)$$

где $S_f^\circ(298)$ – абсолютные значения стандартных энтропий образования продуктов реакции и исходных веществ.

Расчет абсолютных значений энтропии веществ возможен благодаря *постулату Планка*, согласно которому при абсолютном нуле значение энтропии идеального бездефектного кристалла равно нулю. Численные значения стандартных энтропий образования веществ приведены в справочной литературе, например, в [1], табл.44, стр. 72-89. Для некоторых веществ и соединений эти данные представлены в Приложении.

Объединенное уравнение I и II законов термодинамики позволяет получить *термодинамические потенциалы* – функции состояния, которые служат критериями возможности самопроизвольного протекания процесса. При постоянных давлении и температуре такой функцией состояния является *изобарно-изотермический потенциал* или *энергия Гиббса* $\Delta_r G(T)$, которая численно равна отрицательной полезной работе процесса W' :

$$\Delta_r G(T) = -W' = \sum_i \mu_i \nu_i, \quad (10)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента реакционной системы, или парциальная мольная энергия Гиббса.

В случае, если $\Delta_r G(T) > 0$, то в рассматриваемой системе протекание самопроизвольного процесса в прямом направлении невозможно, а если $\Delta_r G(T) < 0$, то самопроизвольный процесс возможен. При $\Delta_r G(T) = 0$ в системе устанавливается равновесие – состояние с постоянными значениями термодинамических параметров состояния, которое не поддерживается никакими внешними воздействиями.

Стандартные значения изменений энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ(T)$ отвечают стандартным парциальным давлениям компонентов системы и могут быть рассчитаны из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T). \quad (11)$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при 298 К приведены в справочной литературе, например, в [1], стр. 72-89 и в табл.1 Приложения.

Важнейшей характеристикой любого процесса является *термодинамическая константа равновесия*, которая равна отношению произведений относительных равновесных парциальных давлений газообразных продуктов реакции и исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. В общем виде для реакции:



термодинамическая константа равновесия K° записывается в виде:

$$K^o = \frac{P_3^{\nu_3} P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}} \quad (12)$$

Относительные равновесные парциальные давления P_i являются безразмерными величинами и равны отношению парциальных давлений в момент равновесия к стандартному давлению P^o . Так, для газофазной реакции



$$K^o = \frac{P_{\text{NO}}^4 P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 P_{\text{O}_2}^5} \quad (13)$$

Так как парциальные давления i -го компонента газовой смеси P_i связаны с мольной долей компонента x_i и общим давлением $P_{\text{общ}}$ соотношением (14):

$$P_i = P_{\text{общ}} x_i, \quad (14)$$

то константа равновесия непосредственно связана с равновесными концентрациями компонентов реакционной системы.

Константа равновесия химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Зависимость константы равновесия от температуры описывается *уравнением изобары химической реакции*:

$$\left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^o(T)}{RT^2}. \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что характер влияния температуры на константу равновесия определяет знак теплового эффекта реакции. Для экзотермического процесса с $\Delta_r H^o(T) < 0$ константа равновесия падает, а для эндотермического с $\Delta_r H^o(T) > 0$ – возрастает с ростом температуры. В случае, если $\Delta_r H^o(T) = 0$, константа равновесия не зависит от температуры.

Уравнение изобары позволяет произвести расчет теплового эффекта реакции по температурной зависимости термодинамической константы равновесия. Из уравнения (15) следует, что

$$\Delta_r H^o(T) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_p = -R \left(\frac{\partial \ln K^o}{\partial (1/T)} \right)_p = -R \tan \alpha. \quad (16)$$

Согласно (16), тепловой эффект реакции при заданной температуре можно определить из тангенса угла α наклона касательной, проведенной в точке T к зависимости $\ln K^o$ от $1/T$.

Основные задачи термодинамических расчетов химических равновесий заключаются:

- в определении возможности самопроизвольного протекания процесса в заданном направлении;

- расчете термодинамических констант и состава равновесной смеси с использованием справочных данных по термодинамическим функциям образования веществ и соединений;
- разработке методов теоретического подбора условий проведения процесса, обеспечивающих максимальную степень превращения реагентов.

Возможность самопроизвольного протекания процесса в заданном направлении может быть определена по знаку изобарно-изотермического потенциала, численные значения которого рассчитываются по *уравнению изотермы химической реакции*:

$$\Delta_r G(T) = -RT \ln K^\circ + RT \ln \frac{P_3^{V_3} P_4^{V_4}}{P_1^{V_1} P_2^{V_2}}. \quad (17)$$

Парциальные относительные давления компонентов газовой смеси, которые входят в правую часть уравнения (17), в общем случае не равны равновесным относительным парциальным давлениям и определяют знак изменения энергии Гиббса.

Если парциальные давления компонентов газовой смеси равны стандартным, то уравнение изотермы химической реакции переходит в *уравнение нормального сродства*:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ. \quad (18)$$

Уравнение нормального сродства позволяет рассчитать термодинамическую константу равновесия по стандартным изменениям энергии Гиббса, которые могут быть найдены по термодинамическим функциям образования веществ с использованием уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Расчет стандартных значений изменения энергии Гиббса при температурах, отличных от стандартных, может быть проведен двумя способами:

- по значениям стандартных теплот и энтропий образования веществ и коэффициентов температурных рядов теплоемкости с использованием *уравнения Темкина-Шварцмана*:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298) - T(M_0 \Delta_r a + M_1 \Delta_r b + M_2 \Delta_r c + M_{-2} \Delta_r c'). \quad (19)$$

Необходимые для проведения расчетов значений $\Delta_r G^\circ(T)$ термодинамические функции приведены в справочной литературе, например, в [1], табл.44, стр.72-89 и в табл.1 Приложения. Коэффициенты M_n уравнения (19) не зависят от природы реагирующих веществ, определяются только температурой и приведены в справочной литературе, например, в [1], табл.45, стр.92 и табл.2 Приложения.

- *методом приведенных термодинамических потенциалов*. По данному методу значения $\Delta_r G^\circ(T)$ находят по уравнению (20):

$$\Delta_r G^\circ(T) = -T \cdot \Delta_r \left(-\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \right) + \Delta_r H^\circ(0). \quad (20)$$

Значения приведенных термодинамических потенциалов $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ индивидуальных веществ и $\Delta_r H^\circ(0)$ приведены в справочниках, например, в [1], табл.50, стр.102-107.

Термодинамические константы равновесия рассчитываются по стандартным значениям изменений энергии Гиббса с использованием уравнения нормального сродства. Можно показать, что в стехиометрической смеси исходных веществ константа равновесия связана с равновесной степенью превращения α выражением (21):

$$K^\circ = \frac{v_3^{v_3} \cdot v_4^{v_4}}{v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2}} \frac{\alpha^{v_3+v_4}}{(1-\alpha)^{v_2+v_2}} \left[\frac{P_{\text{н.т.к.}}}{v_1 + v_2 + \Delta_r v \cdot \alpha} \right]^{\Delta v}, \quad (21)$$

где $\Delta_r v$ – изменение числа молей газообразных веществ-участников реакции.

Получая аналитическое уравнение взаимосвязи константы равновесия и равновесной степени превращения, можно проводить расчеты состава равновесной смеси и, варьируя температуру, давление и соотношения концентраций реагирующих веществ, теоретически подбирать оптимальные условия проведения процесса с точки зрения законов термодинамики.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЮ

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии и системы, где эти превращения совершаются. В электрохимии также изучаются физико-химические свойства ионных проводников, процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц – ионов и электронов.



Электрохимические системы и явления рассматриваются как в равновесных условиях в отсутствие электрического тока (или при протекании бесконечно малого тока), так и в неравновесных условиях при прохождении тока измеримых значений.

Возникновение электрохимии как науки относится к рубежу XVIII и XIX вв. и связано с работами Л. Гальвани, А. Вольты, В.В.Петрова, Г. Дэви. В 1833 г. М.Фарадеем были открыты законы электролиза – основные законы электрохимии. Теория электролитической диссоциации С.Аррениуса (1887 г.) оказалась весьма плодотворной для развития учения о механизме электродных процессов и прохождения тока через электролиты. В 1890 г. Нернстом предложена первая теория возникновения электродного потенциала, которая позднее была усовершенствована Л.В Писаржевским, Н.А. Изгарышевым, Р. Герни.

Электрохимические процессы имеют большое практическое значение. Электролиз используется в металлургии легких и цветных металлов, в химической промышленности, в технологии гальванотехники. Электрохимические процессы лежат в основе многих современных методов научного исследования и анализа. Новая отрасль техники – хемотроника – занимается созданием электрохимических преобразователей информации. Одной из важнейших задач электрохимии является изучение коррозии и разработка эффективных методов защиты металлов.

2.1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называются вещества, которые в растворе или в расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на ионы – заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию. Число ионов каждого знака определяется стехиометрическими коэффициентами в формуле электролита при соблюдении закона электронейтральности, в соответствии с которым сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных. Таким образом, несмотря на наличие ионов, раствор электролита остается электронейтральным.

Электролиты обычно подразделяют на сильные и слабые, иногда выделяя группу электролитов средней силы. К сильным электролитам относятся вещества, которые в растворах полностью распадаются на ионы. В водных растворах сильными электролитами являются многие минеральные кислоты (HNO_3 , HCl , HClO_4 и др.), основания (NaOH , KOH и др.), большинство солей (NaCl , K_2SO_4 , CH_3COONa и др.). К слабым электролитам относятся вещества, которые в растворах распадаются на ионы лишь частично. В водных растворах слабыми электролитами являются некоторые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_3BO_3 и др.), основания (NH_3), некоторые соли (HgCl_2), большинство органических кислот (CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и др.), фенолы ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ – гидрохинон и др.), амины ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, – анилин и др.). Исследования неводных растворов показали, что сила электролита зависит от природы растворителя. Одно и то же вещество в одном растворителе может быть сильным электролитом, а в другом – слабым.

Процесс распада растворенного вещества в растворе на ионы называется *электролитической диссоциацией*.

Важной количественной характеристикой состояния электролита в растворе является константа диссоциации ($K_{\text{дис}}$). Так, для электролита АВ, диссоциирующего в растворе на ионы по схеме:



выражение для константы диссоциации ($K_{\text{дис}}$) имеет вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}} \quad (22)$$

Если c – концентрация электролита, а α – степень диссоциации, то равновесные концентрации частиц будут равны соответственно:

$$c_{\text{A}^+} = \alpha c, \quad c_{\text{B}^-} = \alpha c, \quad c_{\text{AB}} = c(1 - \alpha).$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (22), получаем

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (23)$$

Уравнение (23) называется законом разведения Оствальда.

При небольших значениях a можно принять, что $1 - \alpha \simeq 1$. Тогда (23) переходит в уравнение (24):

$$a = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}}. \quad (24)$$

Как видно, степень диссоциации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита. При уменьшении концентрации электролита, например, в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.

Константа диссоциации зависит от природы растворителя и температуры, но не зависит от концентрации электролита в растворе.

Температурная зависимость констант диссоциации выражается уравнением изобары. Для реакций в растворах эта зависимость нередко имеет вид кривой с максимумом. Например, константа диссоциации муравьиной кислоты максимальна при 24,4 °С, уксусной – при 22,5 °С и т.д. При температуре, соответствующей максимуму этой кривой, тепловой эффект процесса диссоциации, очевидно, становится равным нулю.

Исследования показали, что свойства растворов электролитов существенно отличаются от свойств идеальных растворов, и отклонения от идеальности в растворах электролитов более значительны, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Это объясняется увеличением числа частиц в растворе электролита за счет диссоциации и электростатическим взаимодействием между ионами. Было найдено, что повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление в растворах электролитов значительно больше, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации.

Многие аномалии в свойствах растворов сильных электролитов были следствием полной диссоциации. Зависимость электрической проводимости, осмотического давления и других свойств растворов сильных электролитов от концентрации в действительности была связана с действием межионных сил и сольватационными эффектами, а не с изменением степени электролитической диссоциации, как предполагалось. Непостоянство констант диссоциации слабых электролитов уже в области умеренных концентраций также было проявлением сил межионного взаимодействия, не предусмотренного и не учитываемого классической теорией электролитической диссоциации. Действие этих сил количественно рассматривается в теории Дебая–Хюккеля.

Отклонения свойств реальных растворов электролитов от свойств идеальных растворов учитывают с помощью коэффициентов активности, а концентрацию в выражении константы диссоциации слабых электролитов заменяют на активность. Таким образом, вместо выражения (22) получают

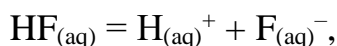
$$K_{\text{дис}}^o = \frac{c_{A^+} c_{B^+}}{c_{AB}} \frac{g_{A^+} g_{B^+}}{g_{AB}}. \quad (25)$$

Величина $K_{\text{дис}}^{\circ}$ остается постоянной при всех концентрациях – это термодинамическая константа в отличие от концентрационной, выражаемой соотношением (22).

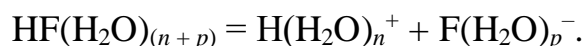
Ионы в растворах электролитов сольватированы (в водных растворах гидратированы). Например, равновесие в водных растворах HF обычно представляют схемой:



или



(aq) означает некоторое, достаточно большое количество воды, вместо более строгой записи:



2.2. Средняя ионная активность и коэффициент активности

В связи с тем, что в растворах электролитов одновременно присутствуют и катионы и анионы растворенного вещества (получить раствор, содержащий только катионы или анионы, невозможно), для растворов электролитов вводятся понятия *средней ионной активности* и *среднего ионного коэффициента активности*.

Если молекула электролита в растворе диссоциирует на ν_+ катионов и ν_- анионов, то средняя ионная активность электролита a_{\pm} равна:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (26)$$

где a_+ и a_- – активность катионов и анионов соответственно; ν – общее число ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита ($\nu = \nu_+ + \nu_-$).

Например, для раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $a_{\pm \text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = (a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{NO}_3^-}^2)^{1/3}$.

Средний ионный коэффициент активности электролита γ_{\pm} равен

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (27)$$

где γ_+ и γ_- – коэффициент активности катионов и анионов соответственно.

В термодинамике растворов электролитов обычно используется моляльная шкала концентраций. Если концентрация раствора выражена через моляльность m , то средняя ионная активность электролита

$$a_{m_{\pm}} = m_{\pm} \gamma_{m_{\pm}}, \quad (28)$$

где $m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ – средняя ионная моляльность электролита.

Моляльность ионов (m_+ и m_-) в растворе связана с моляльностью раствора электролита m :

$$m_+ = m \nu_+ \quad m_- = m \nu_-.$$

Тогда

$$m_{\pm} = m\nu_{\pm},$$

где

$$\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}.$$

У бинарного 1,1-зарядного электролита (NaCl, KNO₃ и др.) $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$, $\nu = 2$ и $\nu_{\pm} = 1$. Для такого электролита

$$m_{\pm} = m, \quad \gamma_{m_{\pm}} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}, \quad a_{m_{\pm}} = \gamma_{m_{\pm}} m.$$

У 1,2-зарядного электролита (Na₂CO₃, K₂SO₃, и др.) $\nu_+ = 2$, $\nu_- = 1$, $\nu = 3$, $\nu_{\pm} = (2^2 \cdot 1)^{1/3} = \sqrt[3]{4}$, $m_{\pm} = (2^2 \cdot 1)^{1/3} = \sqrt[3]{4}m$, $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-^1)^{1/3}$, $a_{m_{\pm}} = \sqrt[3]{4}m\gamma_{m_{\pm}}$.

Чтобы определить среднюю ионную активность электролита, необходимо выбрать стандартное состояние. В термодинамике растворов электролитов обычно используется несимметричная система стандартных состояний, в которой за стандартное состояние растворенного вещества принимается его состояние в гипотетическом одномоляльном растворе. В таком растворе $m_{\pm} = 1$, $\gamma_{\pm} = 1$, $a_{m_{\pm}} = 1$ при всех температурах и давлениях.

Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности зависят не только от концентрации раствора, но и от заряда иона. В области низких концентраций средний ионный коэффициент активности определяется зарядом образующихся ионов и не зависит от других свойств электролитов. Например, в области низких концентраций γ_{\pm} для растворов KCl, NaNO₃, HCl и др. одинаковы. В разбавленных растворах γ_{\pm} зависит от общей концентрации всех присутствующих в растворе электролитов и зарядов ионов, т.е. γ_{\pm} зависит от ионной силы раствора I . При расчете I необходимо учитывать все ионы, находящиеся в растворе. Например, при моляльности m ионная сила растворов NaClO₄, CaBr₂ и LaCl₃ равна:

$$I_{\text{NaClO}_4} = \frac{1}{2}(m_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{ClO}_4^-} z_{\text{ClO}_4^-}^2) = m_{\text{NaClO}_4};$$

$$I_{\text{CaBr}_2} = \frac{1}{2}(m_{\text{Ca}^{2+}} z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + m_{\text{Br}^-} z_{\text{Br}^-}^2) = \frac{1}{2}(m_{\text{Ca}^{2+}} 2^2 + m_{\text{Br}^-} 1) = 3m_{\text{CaBr}_2};$$

$$I_{\text{LaCl}_3} = \frac{1}{2}(m_{\text{La}^{3+}} z_{\text{La}^{3+}}^2 + m_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2}(m_{\text{La}^{3+}} 3^2 + m_{\text{Br}^-} 1) = 6m_{\text{LaCl}_3}$$

Ионной силой, равной трем, обладают 3М NaClO₄, 1М CaBr₂ и 0,5М LaCl₃. В приведенных соотношениях учитывалось, что, например, в растворе CaBr₂ с моляльностью m_{CaBr_2} моляльность ионов Ca²⁺ равна m_{CaBr_2} , а моляльность ионов брома $m_{\text{Br}^-} = 2m_{\text{CaBr}_2}$; в растворе LaCl₃ с моляльностью m_{LaCl_3} моляльность ионов La³⁺ = m_{LaCl_3} , а моляльность ионов Cl⁻ – в три раза больше, т.е. $m_{\text{Cl}^-} = 3m_{\text{LaCl}_3}$.

2.3. Основные понятия электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля

Различие между химическим потенциалом реального раствора электролита μ и химическим потенциалом идеального раствора такой же концентрации $\mu_{ид}$ обусловлено, в основном, электростатическими силами, что позволило Дебаю и Хюккелю получить уравнение, связывающее коэффициент активности с ионной силой раствора и известное как предельный закон Дебая:

$$\lg \gamma_{\pm} = - A_{\gamma} |z_K z_A| \sqrt{I}. \quad (29)$$

Для 1,1-электролитов $-\ln \gamma_{\pm} = - A_{\gamma} \sqrt{m}$.

Коэффициент A_{γ} называют предельным коэффициентом или коэффициентом предельного закона Дебая. Значения A_{γ} для водных растворов приведены в справочной литературе.

Предельный закон устанавливает линейную зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} : чем меньше произведение εT , тем больше угловой коэффициент этой зависимости. Так, например, если для воды при 25 °C $A_{\gamma} = 0,5107$, то для метанола при той же температуре он равен 1,7783, а для ацетона – 3,7613. Предельный закон Дебая справедлив для узкой области концентраций – сильно разбавленные растворы.

Во втором приближении теории Дебая–Хюккеля конечные размеры ионов учитываются с помощью параметра a , определяемого как среднее расстояние при максимальном сближении ионов. Однако точное определение физического смысла этой величины для растворов электролитов затруднено. Методов независимого определения параметра a не существует, поэтому он нередко рассматривается как некоторая эмпирическая константа, отражающая конечные размеры ионов. Уравнение второго приближения имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\gamma} |z_K z_A|}{1 + aB\sqrt{I}} \sqrt{I}, \quad (30)$$

где A_{γ} определяется соотношением (31), а B вычисляется по уравнению (32):

$$A_{\gamma} = \frac{1}{2,303} \sqrt{\frac{2\pi N_A P_0}{10^2}} \left[\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right]^{3/2} = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \cdot P_0^{1/2}}{(\varepsilon T)^{3/2}}, \quad (31)$$

$$B = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 \varepsilon kT}} P_0 = \frac{50,289 \cdot 10^8 \cdot P_0^{1/2}}{(\varepsilon T)^{1/2}}. \quad (32)$$

Коэффициент B , например, для воды при 25 °C равен $0,3287 \cdot 10^8$ и сравнительно мало зависит от температуры.

2.4. Электрическая проводимость электролитов

Мерой способности веществ проводить электрический ток является электрическая проводимость L величина, обратная электрическому сопротивлению R . Так как

$$R = \rho \frac{L}{S}, \quad (33)$$

то

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}, \quad (34)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·м; S – поперечное сечение, м²; l – длина проводника, м; κ – удельная электрическая проводимость.

Молярная электрическая проводимость раствора – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита при данной концентрации. Она численно равна электрической проводимости объема V м³ раствора, заключенного между двумя параллельными электродами с межэлектродным расстоянием 1 м, причем каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества.

Молярная и удельная электропроводности связаны соотношением:

$$\lambda = \kappa \cdot V = \kappa / C, \quad (33)$$

где λ – молярная электрическая проводимость, Ом·м²/моль, κ – удельная электрическая проводимость, Ом/м, V – разведение раствора, м³/моль, C – концентрация раствора, моль/м³.

С увеличением разведения молярная электрическая проводимость возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению λ_{∞} . Данная величина отвечает проводимости гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами:

$$\lambda_{\infty} = zF(U_{+}^{\infty} + U_{-}^{\infty}). \quad (34)$$

С увеличением разведения раствора степень диссоциации электролита возрастает, в пределе стремясь к 1.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м² и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции.

В разбавленных растворах электролитов удельная электропроводность возрастает с ростом числа ионов, проводящих электрический ток, затем

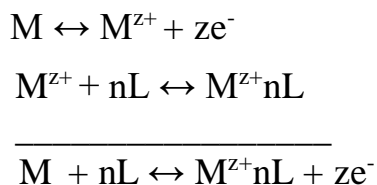
проходит через максимум и в области высоких концентраций снижается, что связано с ростом вязкости раствора и снижением скорости движения ионов и электрической проводимости.

При повышении температуры электролита возрастает скорость движения ионов и удельная электрическая проводимость.

3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭДС

Теоретическое введение. Переход энергии химической реакции в электрическую энергию происходит в электрохимических системах – *гальванических элементах*, состоящих из электродов и проводников второго рода – электролитов. *Электрод* представляет собой систему, состоящую как минимум из двух фаз, одна из которых всегда является электролитом, а другая – металлом или полупроводником. Между компонентами фаз происходит *электродный процесс* – химическая реакция, сопровождающаяся переходом электрических зарядов из одной фазы в другую и возникновением скачка потенциала на межфазной границе раздела. В результате возникновения скачка потенциала каждый электрод приобретает *электродный потенциал*, величина которого зависит от природы и условий протекания реакции на электроде. Совокупность электродных потенциалов определяет *электродвижущую силу* (*ЭДС*) гальванического элемента как суммарный результат всех процессов, протекающих на границах раздела фаз в электрохимической системе.

При помещении металла в раствор электролита, представляющего раствор его хорошо растворимой соли (электрод I рода) на границе "металл–раствор" возникает электродный потенциал. Скачок потенциала на границе "раствор – металл" вызван следующими процессами: 1) ионизацией атомов металла на ионы и электроны внутри металла. Согласно современным представлениям о строении металлов в узлах кристаллической решетки расположены ионы металла, находящиеся в равновесии с электронами, которые образуют электронный газ, обеспечивающий электрическую проводимость металлов; 2) сольватацией ионов металла, находящихся на его поверхности, при соприкосновении с раствором, содержащим молекулы растворителя L. Обе стадии и общую реакцию на границе раствор – металл записываем в следующем виде:



Каждая стадия имеет свою энергетическую характеристику: для первой – это U_{M} – работа выхода катиона, зависящая от природы металла, для второй U_{solv} – энергия сольватации ионов зависит от природы ионов и растворителя. Соотношение между U_{M} и U_{solv} определяет начальное направление процесса при контакте металла с раствором, заряд металла и раствора и скачок потенциала, возникающий на границе их раздела.

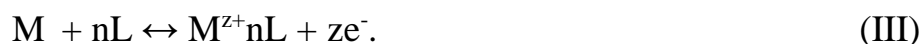
Допустим, что металл M погружен в раствор, содержащий его сольватированные ионы $M^{z+}nL$. Если $U_{\text{solv}} > U_M$, то начальный процесс при соприкосновении металла с раствором будет заключаться преимущественно в переходе металла в раствор:



Обратный процесс – выделение металла из раствора – при этом будет протекать с меньшей скоростью:



В ходе растворения металл приобретает отрицательный, а раствор – положительный электрический заряд. По мере протекания реакций (I) и (II) их скорости выравниваются, и на границе раствор – металл устанавливается состояние динамического равновесия:



К моменту наступления равновесия металл получил определенный отрицательный электрический заряд, а раствор – равный ему положительный заряд. На границе раздела "раствор-металл" формируется двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала, называемый *равновесным*.

Если $U_{\text{solv}} < U_M$, то начальный процесс заключается преимущественно в выделении металла из раствора (реакция (II)). К достижению равновесного состояния металл получает определенный положительный, а раствор – отрицательный электрический заряд, что сопровождается формированием двойного электрического слоя и возникновением скачка потенциала на границе "раствор-металл".

Согласно Герни, величина потенциала на границе "водный раствор электролита – металл" в стандартном состоянии определяется энергией U_M выхода иона из металла в вакуум и энергией гидратации ионов U_Γ , отнесенных к 1 моль:

$$g_{LM}^o = \frac{U_M - U_\Gamma}{zF}. \quad (35)$$

Переход заряженных частиц через границу "раствор-металл" сопровождается возникновением на этой границе *двойного электрического слоя* (д.э.с.) и скачка потенциала. Двойной электрический слой создается электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного заряда (*противоионами*), ориентированными в растворе у поверхности электрода.

В формировании ионной обкладки д.э.с. принимают участие как электростатические силы, под влиянием которых противоионы подходят к поверхности электрода, так и силы теплового (молекулярного) движения, в результате действия которых д.э.с. приобретает размытое, диффузное строение. Кроме того, в создании двойного электрического слоя на границе металл – раствор существенную роль играет эффект специфической адсорбции

поверхностно-активных ионов и молекул, которые могут содержаться в электролите. Теория двойного электрического слоя сложилась на основе работ Гельмгольца, Штерна, А.Н.Фрумкина и др.

Строение двойного электрического слоя в отсутствие специфической адсорбции. Под строением д.э.с. понимают распределение зарядов в его ионной обкладке. Упрощенно ионную обкладку можно условно разделить на две части: 1) плотную, или гельмгольцевскую, образованную ионами, практически вплотную подошедшими к металлу; 2) диффузную, созданную ионами, находящимися на расстояниях от металла, превышающих радиус сольватированного иона (рис.1, I). Толщина плотной части порядка 10^{-8} см, диффузной – $10^{-7} \div 10^{-3}$ см. Согласно закону электронейтральности:

$$r_M = r_L = r_1 + r_2, \quad (36)$$

где r_M , r_L , r_1 , r_2 – плотность заряда со стороны металла, со стороны раствора, в плотной и диффузной части д.э.с. соответственно.

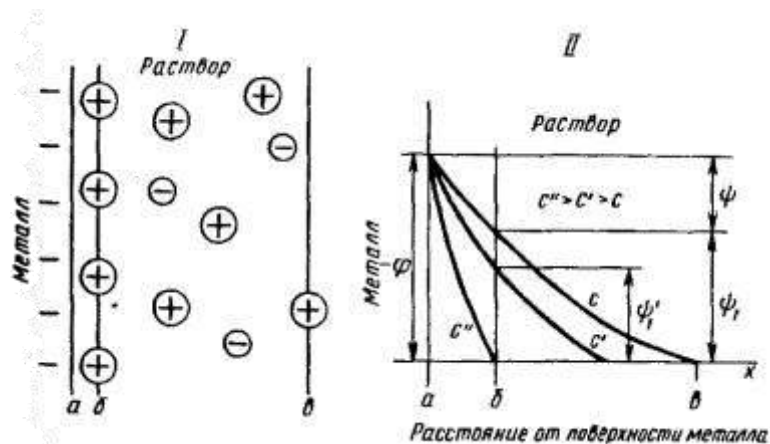


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя (I) на границе «раствор-металл» и распределение потенциала в ионной обкладке при различной концентрации раствора (II): ab – плотная часть; bc – диффузная часть; ϕ – разность потенциалов между раствором и металлом; ψ , ψ_1 – падение потенциала в плотной и диффузной частях двойного электрического слоя

Распределение потенциала в ионной обкладке двойного электрического слоя, отражающее его строение, представлено на рис.1, II. Величина скачка потенциала ϕ на границе раствор – металл соответствует сумме величин падения потенциала ψ в плотной части д.э.с и ψ_1 – в диффузной. Строение д.э.с. определяется общей концентрацией раствора. С её ростом диффузия противоионов от поверхности металла в массу раствора ослабляется, в результате чего сокращаются размеры диффузной части. Это приводит к изменению ψ_1 -потенциала. В концентрированных растворах диффузная часть практически отсутствует, и двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, что соответствует модели Гельмгольца, впервые предложившего теорию строения д.э.с. (1853 г.).

Строение двойного электрического слоя в условиях специфической адсорбции. Адсорбция – концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними – может быть вызвана как электростатическими силами, так и силами межмолекулярного взаимодействия и химическими.

Скачок потенциала, отвечающий двойному электрическому слою при незаряженной поверхности металла, называется *потенциалом нулевого заряда* (п.н.з.). Его значение принято выражать по водородной шкале.

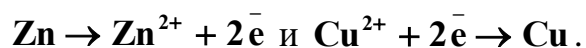
Потенциал нулевого заряда определяется природой металла и составом электролита. При адсорбции катионов п.н.з. становится более положительным, анионов – более отрицательным. Потенциал нулевого заряда является важной электрохимической характеристикой электродов. При потенциалах, близких к п.н.з., некоторые свойства металлов достигают предельных значений: велика адсорбция ПАВ, максимальна твёрдость, минимальна смачиваемость растворами электролитов и др.

В настоящее время нет прямых экспериментальных и расчетных методов определения величин отдельных скачков потенциала на границе раздела раствор – металл. Поэтому вопрос об условиях, при которых скачок потенциала обращается в нуль (так называемый абсолютный нуль потенциала), остается пока открытым. Однако для решения большинства электрохимических задач знание отдельных скачков потенциалов не обязательно. Достаточно пользоваться значениями электродных потенциалов, выраженными в условной, например, водородной шкале.

Строение двойного электрического слоя не отражается на термодинамических свойствах равновесных электродных систем. Но при протекании электрохимических реакций в неравновесных условиях ионы испытывают влияние электрического поля двойного слоя, что приводит к изменению скорости электродного процесса.

Рассмотрим работу гальванического элемента на примере элемента Якоби-Даниеля, принципиальная схема которого приведена на рис.2.

Элемент Якоби-Даниеля представляет собой металлические медь и цинк, опущенные в растворы сульфатов меди и цинка. Контакт растворов производится через полупроницаемую перегородку, а замыкание внешней цепи – через сопротивление $R_{вн}$. Если сопротивление $R_{вн}$ достаточно велико и ток во внешней цепи мал, то в системе устанавливается равновесие, а на электродах протекают равновесные электродные процессы. На цинковом электроде происходит процесс окисления – растворение цинка, и данный электрод заряжается отрицательно, а на медном электроде процесс восстановления – осаждение ионов меди из раствора, в результате чего электрод заряжается положительно. Реакции на электродах элемента могут быть записаны в виде:



Общая реакция, протекающая в элементе Якоби-Даниеля, может быть получена суммированием данных электродных реакций:



Таким образом, в гальваническом элементе Якоби-Даниеля протекает химическая реакция взаимодействия металлического цинка с ионами меди. Возможность преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию обусловлена тем, что в гальваническом элементе процессы окисления и восстановления протекают на разных электродах, то есть разделены в пространстве. Схематично гальванический элемент Якоби-Даниеля может быть изображен в виде: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$.

При записи схемы нужно учитывать, что в гальваническом элементе отрицательный электрод, на котором протекает процесс восстановления, изображается слева, а положительный, на котором протекает процесс окисления – справа. Вертикальная сплошная черта, разделяющая металл и электролит, обозначает границу раздела фаз, на которой формируется двойной электрический слой, определяющий электродный потенциал. Скачок потенциала возникает также на границе раздела растворов электролитов. Он обусловлен различной подвижностью ионов в растворах и называется

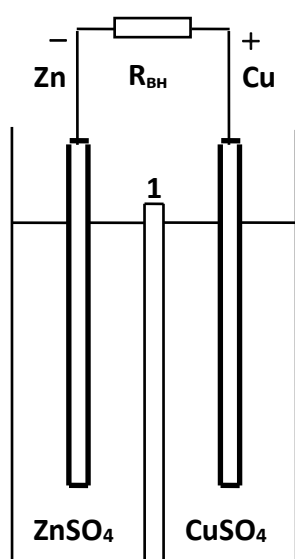


Рис. 2. Схема гальванического элемента Якоби-Даниеля: **Zn, Cu** – металлические электроды; **ZnSO₄, CuSO₄** – растворы электролитов; 1 – полупроницаемая перегородка; **R_{вн}** – внешнее сопротивление цепи

диффузионным потенциалом.

Диффузионный потенциал имеет значения в десятки милливольт и в ряде случаев может оказывать существенное влияние на ЭДС гальванических элементов. Учет диффузионного потенциала в расчетах ЭДС весьма сложен, поэтому для его устранения в гальванических элементах используют специальные устройства – солевые мостики, представляющие собой насыщенные растворы электролитов с близкими скоростями движения аниона и катиона, загущенные добавками желеобразующих веществ (агар-агара, крахмала, желатина и т.п.). В качестве электролитов в солевых мостиках используются водные растворы **KNO₃, NH₄NO₃, KCl** и др., которые характеризуются примерно одинаковыми эффективными радиусами аниона и катиона. Солевой мостик в схеме элемента

изображается двойной вертикальной чертой. Если в элементе электролиты разделяет полупроницаемая мембрана, не исключая влияния диффузионного потенциала на ЭДС, то граница раздела растворов

электролитов обозначается вертикальной пунктирной линией. В элементах с одним электролитом диффузионный потенциал отсутствует. С использованием изложенных выше принципов записываются схемы любых гальванических элементов.

Рассмотрим термодинамику гальванического элемента при равновесном режиме его работы.

Протекание электрохимических реакций подчиняется законам Фарадея. Согласно второму закону Фарадея, для электрохимического превращения одного грамм-эквивалента любого вещества требуется одинаковое количество электричества F , называемое числом Фарадея и равное 96485 Кл/г-экв. Если электродвижущую силу гальванического элемента, которая равна разности потенциалов положительного и отрицательного электродов элемента, обозначить через E , то электрическую работу $W_{эл}$, совершаемую в гальваническом элементе, можно найти из выражения (37):

$$W_{y'} = zFE, \quad (37)$$

где z – число электронов, отданных или принятых в электродных реакциях.

Так как электрическая работа в элементе совершается за счет полезной работы химической реакции W' , то легко получить соотношение (38):

$$E = \frac{W}{zF} = -\frac{\Delta_r G(T)}{zF} = -\frac{\sum_i \mu_i \nu_i}{zF} = -\frac{\sum_i \mu_i^0 \nu_i}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (38)$$

где a_{ox} и a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм общей реакции в элементе, рассчитываемые как произведение активностей отдельных ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Первое слагаемое правой части уравнения (38) связано со стандартными химическими потенциалами веществ-участников электродных реакций и может быть определено как *стандартная ЭДС гальванического элемента* E^0 , численно равная значению ЭДС при активностях веществ, равных единице. Тогда уравнение (39) может быть записано в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}. \quad (39)$$

Выражение (39) называется *уравнением Нернста* и позволяет рассчитать численные значения ЭДС различных гальванических элементов.

Значения ЭДС непосредственно связаны с термодинамическими характеристиками реакции, протекающей в гальваническом элементе. Из уравнения (37) и определения изменения энергии Гиббса $\Delta_r G(T)$ следует, что

$$\Delta_r G(T) = -W_{y'} = zFE. \quad (40)$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтропии процесса. Используя выражение (40), можно получить уравнение для расчета изменения энтропии $\Delta_r S(T)$ реакции, протекающей в элементе:

$$\Delta_r S(T) = - \left(\frac{\partial \Delta_r G(T)}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (41)$$

Величина $(\partial E / \partial T)_p$ в уравнении (41) называется температурным коэффициентом ЭДС и может быть определена из зависимости ЭДС гальванического элемента от температуры.

Подставляя выражения для расчета $\Delta_r G(T)$ и $\Delta_r S(T)$ в уравнение Гиббса-Гельмгольца, можно найти изменение энтальпии $\Delta_r H(T)$ реакции:

$$\Delta_r H(T) = zF \left(-E + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right). \quad (42)$$

Количество теплоты $Q(T)$, выделяющееся или поглощающееся при обратимом режиме работы элемента, можно рассчитать из выражения (43):

$$Q(T) = T \Delta_r S(T) = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (43)$$

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе K_a^0 , может быть найдена по стандартному значению ЭДС гальванического элемента

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a^0. \quad (44)$$

Температурные коэффициенты ЭДС определяются обработкой экспериментальных зависимостей ЭДС гальванических элементов от температуры. Определение проводится двумя методами. Графический метод основан на определении тангенсов углов наклона касательных, проведенных к графику зависимости ЭДС от температуры. Аналитический метод заключается в расчете численных значений $(\partial E / \partial T)_p$ дифференцированием уравнения, описывающего температурную зависимость ЭДС.

Рассмотрим основные типы гальванических элементов. В зависимости от особенностей конструкции различают:

- *элементы с переносом*, в которых каждый электрод помещен в свой электролит, контакт которых осуществляется через полупроницаемую перегородку или солевой мостик;
- *элементы без переноса* или элементы с одним электролитом;
- *концентрационные элементы*, в которых электрохимическая цепь состоит из электродов с одинаковыми электродными реакциями, отличающимися друг от друга активностями участвующих в них веществ.

Отличительная особенность гальванических элементов с переносом заключается в том, что в электродных пространствах элемента используются электролиты различной природы и концентрации, что обуславливает возникновение диффузионного потенциала на границе раствор-раствор. Примером элемента с переносом может служить элемент Якоби-Даниеля. Уравнение Нернста для расчета ЭДС данного элемента следует записать в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} . \quad (45)$$

В гальванических элементах без переноса ионы электролита принимают участие в реакциях на обоих электродах. Например, к элементам без переноса относится элемент, условная запись которого приведена ниже:



На электродах данного элемента протекают реакции:



Общая реакция в элементе запишется как



ЭДС данного элемента можно рассчитать по уравнению (46):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2 = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{ZnCl_2} \quad (46)$$

Движущей силой процессов в концентрационных элементах является разность химических потенциалов компонентов электродных процессов. Наиболее часто встречаются концентрационные элементы с разными концентрациями растворов электролитов. Так, для элемента, в качестве металлического электрода I рода которого выступает цинковая пластина, при разных концентрациях электролита $a_1 > a_2$:



ЭДС можно найти из уравнения (47):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} . \quad (47)$$

Как следует из уравнения (47), численное значение ЭДС концентрационного элемента увеличивается с ростом разности концентраций электролитов в электродных пространствах элемента.

ЭДС гальванического элемента может быть рассчитана как разность потенциалов положительного ϕ_+ и отрицательного ϕ_- электродов:

$$E = \phi_+ - \phi_- . \quad (48)$$

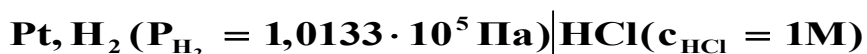
Потенциал электрода возникает в результате формирования на границе раздела фаз "раствор-металл" двойного электрического слоя, который определяет свойства данной электрохимической системы. По аналогии с ЭДС потенциал электрода может быть рассчитан из уравнения Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} , \quad (49)$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм участников реакции, равные произведению активностей ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов; ϕ^0 – стандартный электродный потенциал.

В практических расчетах ЭДС гальванических элементов за положительный электрод принимается электрод с более электроположительным потенциалом. Стандартная ЭДС элемента может быть найдена как разность стандартных потенциалов отдельных электродов.

Абсолютные значения электродных потенциалов, так же как и других термодинамических характеристик веществ и процессов, невозможно определить экспериментально или вычислить теоретически. Поэтому в электрохимии потенциалы всех электродов определяются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю. Стандартный водородный электрод изображается схемой:



Необходимые для проведения практических расчетов значения стандартных потенциалов различных электродов приведены в справочной литературе и в табл.4 Приложения.

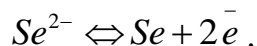
Различают несколько типов электродов гальванических элементов.

К *электродам первого рода* относятся электроды, представляющие собой металл или полупроводник, погруженный в раствор, содержащий одноименные ионы. В электродных реакциях на электродах первого рода принимает участие один вид ионов, то есть они обратимы либо относительно катиона, либо аниона. Уравнение Нернста для расчета потенциала электрода первого рода, обратимого относительно катиона, записывается в виде :

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}, \quad (50)$$

где $a_{Me^{z+}}$ – активность ионов металла в растворе электролита.

Примерами электродов первого рода служат медный и цинковый электроды, составляющие элемент Якоби-Даниэля. К неметаллическим электродам первого рода относится селеновый электрод, на котором протекает реакция:



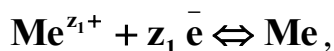
Селеновый электрод обратим относительно аниона.

Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем труднорастворимого соединения, и погруженный в раствор, содержащий одноименный анион. Схема электрода второго рода записывается в виде:



где Me_pA_q – труднорастворимое соединение металла Me ; A^z – одноименный анион хорошо растворимой соли.

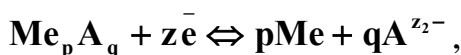
Потенциал электрода второго рода возникает в результате протекания потенциалообразующей реакции разряда ионов металла:



которые образуются при диссоциации труднорастворимого соединения:



Суммарный электродный процесс протекает по реакции:



где $z = qz_2$

Отличительной особенностью электродов второго рода является то, что эти электроды обратимы относительно как катиона, так и аниона. Причина этого явления заключается в том, что активности ионов металла и аниона в растворе связаны между собой через произведение растворимости, поэтому потенциал электрода определяется активностями обоих видов ионов. Уравнение Нернста для расчета потенциала электрода записывается в виде:

$$\phi = \phi_{II}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z_2-}}, \quad (51)$$

где ϕ_{II}^0 – стандартный электродный потенциал электрода второго рода.

Электроды второго рода находят широкое применение в потенциометрических измерениях в качестве электродов сравнения. Потенциал электродов данного типа устойчив во времени, хорошо воспроизводим и слабо зависит от внешних условий – температуры и давления. Примерами электродов сравнения могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды, основные характеристики которых приведены в таблице.

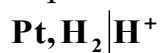
Таблица

Основные характеристики хлорсеребряного и каломельного электродов

Характеристика	Хлорсеребряный электрод	Каломельный электрод
Схема электрода	$\text{Ag}, \text{AgCl} \text{Cl}^-$	$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Cl}^-$
Реакция на электроде	$\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
Выражение для расчета потенциала	$\phi = 0,222 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$	$\phi = 0,268 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

В электродных реакциях на *газовых электродах* принимают участие газообразные вещества. Двойной электрический слой в газовых электродах формируется на поверхности инертного металла, который играет роль катализатора электродных реакций и фазы для передачи электронов в электродном процессе. В основном, газовые электроды относятся к электродам первого рода.

Примером газового электрода является водородный электрод:

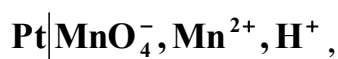


На данном электроде протекает ионизация газообразного водорода, и потенциал водородного электрода может быть рассчитан по уравнению (52):

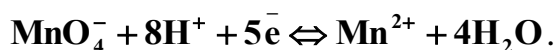
$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (52)$$

Из уравнения (52) следует, что потенциал водородного электрода, как и других газовых электродов, зависит не только от концентрации ионов в растворе, а и от парциального давления газа в электродном пространстве.

Все электроды гальванических элементов представляют собой окислительно-восстановительные системы. Однако в особую группу *окислительно-восстановительных электродов* выделяются электроды, на которых протекают сложные процессы окисления и восстановления. Окислительно-восстановительный электрод состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму веществ-участников электродной реакции. Инертный металл в электроде выполняет роль границы раздела фаз, на которой формируется двойной электрический слой, и источника электронов для протекания электродной реакции. В качестве примера окислительно-восстановительного электрода можно привести схему следующего электрода:



на котором протекает окислительно-восстановительная реакция:



Потенциал данного электрода рассчитывается по уравнению (53):

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (53)$$

Как следует из данного уравнения, активность окисленной формы зависит не только от активности перманганат-иона, но и от активности ионов водорода. В случае, если в электродной реакции принимают участие газообразные вещества, то в соответствующие уравнения войдут их парциальные давления. Активности твердых веществ при расчете потенциалов окислительно-восстановительных электродов не учитываются. Одной из основных областей

применения электрохимии является потенциометрия – метод определения термодинамических и физико-химических характеристик веществ и растворов по результатам измерения ЭДС гальванических элементов. Потенциометрическими методами производится экспресс-определение рН растворов, концентраций различных ионов, коэффициентов активности электролитов и пр.

Более подробно раздел "Химическая термодинамика" изложен в учебной литературе, например, в [2], Ч.І, стр.186-319.

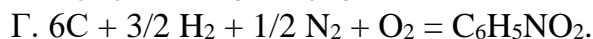
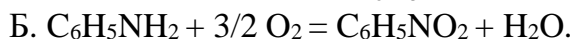
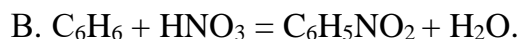
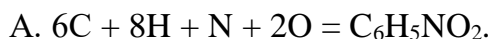
Более подробно раздел "Электрохимия" изложен в учебной литературе, например, в [2], Ч.ІІ, стр.4-85.



4. ТЕСТ-ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "I И II ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ"

ВАРИАНТ 1

Задание №1. Стандартная теплота образования жидкого нитробензола равна 11,2 кДж/моль. Запишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.



Задание №2. 1 моль газа изохорно охлаждается от T_1 до T_2 . Напишите наиболее общее выражение для изменения внутренней энергии газа в этом переходе.

А. $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$.

В. $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$.

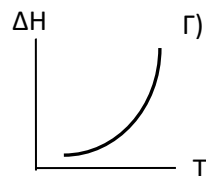
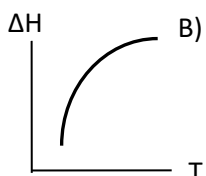
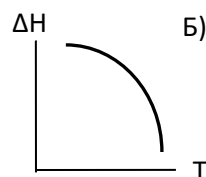
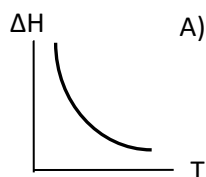
Б. $\Delta U = \int C_V dT$.

Г. $\Delta U = \int \Delta C_V dT$.

Задание №3. Для некоторой химической реакции изменение теплоемкости как функции температуры выражается уравнением

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot dT + \Delta c \cdot T^2.$$

Величины Δa , Δb , Δc больше нуля. Изобразите схематически зависимость теплового эффекта от температуры.



Задание №4. Для какого из следующих веществ: H_2O или D_2O температурный коэффициент теплоты испарения при 298 К больше?

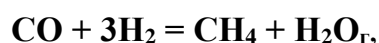
А. Для ответа на этот вопрос необходимо знать величины теплот испарения от температуры.

В. Величина температурного коэффициента одинакова для обоих веществ.

Б. Для H_2O .

Г. Для D_2O .

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект реакции:



протекающей при температуре 1200 К и постоянном объеме (считать, что в данном температурном интервале теплоемкость веществ постоянна).

А. - 205,54 кДж.

В. 213,31 кДж.

Б. - 270,00 кДж.

Г. - 225,54 кДж.

Задание №6. Как зависит изобарно-изотермический потенциал от температуры (при условии, что единственной работой является работа расширения)? Какая математическая запись соответствует этой зависимости?

А. Увеличивается с ростом температуры.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = V.$$

В. С ростом температуры может уменьшаться, может увеличиваться, в зависимости от знака ΔV .

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = P\Delta V.$$

Б. Увеличивается с ростом температуры.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = VdP.$$

Г. Уменьшается с ростом температуры.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

Задание №7. При постоянстве каких параметров термодинамическая система считается изолированной?

А. При постоянстве объема и давления.

В. При постоянстве внутренней энергии и объема или энтальпии и объема.

Б. При постоянстве энтропии.

Г. При постоянстве объема и температуры или давления и температуры.

Задание №8. Укажите, в каком из четырех случаев расположения частиц по ячейкам фазового пространства энтропия наибольшая:

А.

*	*
*	

В.

	*	
*		*

Б.

		*
*		
	*	

Г.

		*	
*			*

Задание №9. При изотермическом расширении 1 моль идеального газа его объем изменился от V_1 до V_2 . Укажите, у какой из перечисленных термодинамических функций: энергии Гельмгольца, энтальпии, энтропии или внутренней энергии в этих условиях будет наблюдаться максимальное изменение?

А. Максимальное изменение энтропии.

В. Максимальное изменение энтальпии.

Б. Максимальное изменение внутренней энергии.

Г. Максимальное изменение энергии Гельмгольца.

Задание №10. Рассчитайте изменение изохорно-изотермического потенциала в реакции



протекающей в газовой фазе при 300 К, если тепловой эффект этой реакции при постоянном давлении равен $237 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, а изменение энтропии составляет $230 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·град).

А. $163 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

В. $306 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Б. $467 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Г. $168 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

ВАРИАНТ 2

Задание №1. Выберите формулу, показывающую в каком соотношении находятся энтальпия, внутренняя энергия данной термодинамической системы.

А. $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$.

В. $H = U + R$.

Б. $\Delta H = \Delta U - RT$.

Г. $H = U + PV$.

Задание №2. Поясните, как зависит тепловой эффект реакции от температуры.

А. В зависимости от знака ΔC в данном интервале температур: растёт, если $\Delta C > 0$, уменьшается, если $\Delta C < 0$, не изменяется, если $\Delta C = 0$.

В. Растёт с ростом температуры, если одновременно увеличивается ΔC .

Б. При увеличении температуры тепловой эффект реакции всегда увеличивается.

Г. В зависимости от знака разности числа молей конечных и исходных газообразных веществ: растёт, если $\Delta n > 0$, падает, если $\Delta n < 0$.

Задание №3. Запишите формулу для расчета работы, изотермического расширения n молей идеального газа от объема V_1 до объема V_2 .

А. $A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

В. $A = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^n$.

Б. $A = (RT)^n \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Г. $A = \frac{RT}{n} \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Задание №4. Какое соотношение сохраняется между тепловыми эффектами и какой тепловой эффект больше при постоянном объеме и при постоянном давлении в интервале при температур от 298 К до 600 К для реакции:



А. $\Delta H < \Delta U$.

В. $\Delta H = \Delta U$.

Б. $\Delta H > \Delta U$.

Г. Ответ можно дать на основании данных об условиях протекания реакции (Т, Р).

Задание №5. 160 г азота находятся при 0 °С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ н/м². Рассчитайте величину изохорического увеличения давления до $1,519 \cdot 10^5$ н/м².

А. 2424 кДж.

В. 16,1 кДж.

Б. 2,82 кДж.

Г. 1600 кДж.

Задание №6. Запишите в дифференциальной форме уравнение, отражающее зависимость изобарно-изотермического потенциала от давления и температуры, при условии отсутствия всех видов работ кроме работы расширения.

А. $dG = -VdP - SdT$.

В. $dG = TdS - SdT$.

Б. $dG = TdS + PdV$.

Г. $dG = VdP - SdT$.

Задание №7. При каких условиях внутренняя энергия системы может служить критерием направленности процесса? Как она изменяется в ходе СПП в этих условиях?

А. При постоянстве энтропии и объема. В СПП внутренняя энергия уменьшается.

В. При постоянстве энтропии и объема. В СПП внутренняя энергия возрастает.

Б. При постоянстве энтропии и давления. В СПП внутренняя энергия уменьшается.

Г. При постоянстве энтропии и давления. В СПП внутренняя энергия возрастает.

Задание №8. В некотором самопроизвольно протекающем изобарно-изотермическом процессе энтропия убывает. Сопоставьте изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции по величине, что больше?

А. Тепловой эффект меньше изменения энергии Гиббса.

В. В изобарно-изотермических процессах тепловой эффект и изменение энергии Гиббса равны.

Б. Тепловой эффект больше изменения энергии Гиббса.

Г. Для ответа на вопрос необходимо знать, какой именно процесс протекает.

Задание №9. Укажите, для какой из приведенных ниже систем в идеальном газовом состоянии энергия Гельмгольца быстрее изменяется при увеличении объема ($T = \text{const}$).

А. 1 моль H_2 , $P = 100 \text{ н/м}^2$.

В. 1 моль O_2 , $P = 1 \text{ н/м}^2$.

Б. 1 моль H_2 , $P = 10 \text{ н/м}^2$.

Г. 1 моль O_2 , $P = 0,1 \text{ н/м}^2$.

Задание №10. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 2,3 г этилового спирта при 70°C и 5,75 г этилового спирта при -110°C . Теплоемкость спирта можно считать постоянной и равной $111,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)}$. Изменение объема в процессе смешения равно нулю.

А. $1,40 \text{ Дж/град}$.

В. $5,80 \text{ Дж/град}$.

Б. $1,23 \text{ Дж/град}$.

Г. $5,14 \text{ Дж/град}$.

ВАРИАНТ 3

Задание №1. Запишите выражение I закона термодинамики и укажите, какие величины зависят от пути процесса.

А. $Q = \Delta U + A$; Q и A .

В. $A = Q + \Delta U$; U .

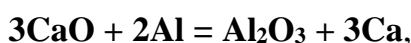
Б. $Q = \Delta U + A$; Q и U .

Г. $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$; U и A .

Задание №2. Что называется стандартной теплотой образования данного вещества?

- А. Тепловой эффект образования данного вещества из элементов при 298 К и давлении 1 атм.
Б. Тепловой эффект образования данного соединения из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом в этих условиях агрегатном состоянии.
- В. Тепловой эффект образования данного вещества из простых веществ при 0 °С и давлении 1 атм.
Г. Тепловой эффект образования данного вещества из элементов, находящихся в стандартном состоянии.

Задание №3. Укажите, какое соотношение между внутренней энергией и энтальпией для реакции



протекающей при 500 К. Какая величина больше и почему?

- А. В зависимости от скорости проведения реакции: при медленном обратимом протекании реакции $\Delta H > \Delta U$, в противном случае – $\Delta H < \Delta U$.
Б. $\Delta H > \Delta U$.
В. $\Delta H = \Delta U$.
Г. $\Delta H < \Delta U$.

Задание №4. Получите формулу для расчета работы при изобарическом повышении температуры для 1 моль идеального газа от T_1 до T_2 .

- А. $A = 0$.
Б. $A = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$.
- В. $A = C_p(T_2 - T_1)$.
Г. $A = R(T_2 - T_1)$.

Задание №5. Рассчитайте тепловой эффект реакции:



протекающей при температуре 1000 К и постоянном объеме. При расчете теплоемкости использовать коэффициенты **а** и **в**.

- А. 25280 кДж.
Б. - 223 кДж.
- В. - 198 кДж.
Г. 24720 кДж.

Задание №6. К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?

- А. К нулю.
Б. К бесконечности.
- В. К некоторой постоянной величине, характерной для каждого вещества.
Г. К величине, равной $\frac{1}{2}R$.

Задание №7. Как зависит энергия Гельмгольца системы от объема при постоянной температуре (при условии, что единственный вид работы – работа расширения)? Выберите выражение, соответствующее данной зависимости.

А. Растет при увеличении объема. В. Падает при увеличении объема.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = P.$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -S.$$

Б. Падает при увеличении объема. Г. Может расти и может падать при увеличении объема в зависимости от

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P.$$

знака ΔS . $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \Delta S.$

Задание №8. Укажите направление СПП в системе, для которой при постоянстве давления и температуры " $\partial^2 G < 0$ ".

А. СПП идет в прямом направлении.

В. Система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Б. СПП идет в обратном направлении.

Г. Для ответа на вопрос необходимо определить знак: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Задание №9. Как изменяется связанная энергия системы при нагревании газа и при его конденсации?

А. В том и другом случае растет.

В. При нагревании падает, при конденсации растет.

Б. При нагревании растет, при конденсации не изменяется.

Г. При нагревании растет, при конденсации падает.

Задание №10. Пользуясь справочными данными, рассчитайте абсолютную энтропию 1 моль воды при 200 °С и стандартном давлении. Теплоемкость газообразной воды принять равной 34,4 Дж/(моль·град).

А. 114 Дж/(моль·град).

В. 206 Дж/(моль·град).

Б. 721 Дж/(моль·град).

Г. 548 Дж/(моль·град).

ВАРИАНТ 4

Задание №1. Каково соотношение между C_p и C_v для 1 моль идеального газа?

А. $C_p + C_v = R$.

В. $C_p = C_v + R$.

Б. $C_p / C_v = R$.

Г. $C_p = C_v + RT$.

Задание №2. В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода до жидкой воды. Изменится ли внутренняя энергия и энтальпия системы?

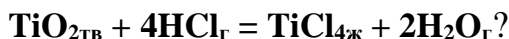
А. Внутренняя энергия остается постоянной, энтальпия системы изменяется.

В. И внутренняя энергия, и энтальпия системы изменяются.

Б. Ни внутренняя энергия, ни энтальпия системы не изменяются.

Г. Энтальпия системы остается постоянной, а внутренняя энергия изменяется.

Задание №3. Какова количественная связь между тепловыми эффектами при постоянном давлении и постоянном объеме для реакции:



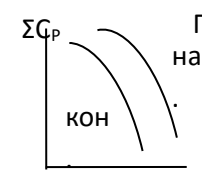
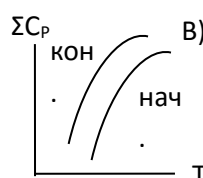
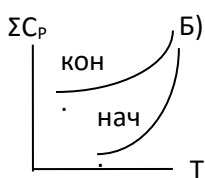
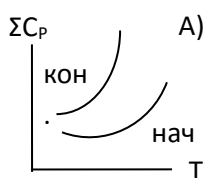
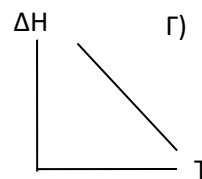
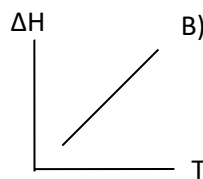
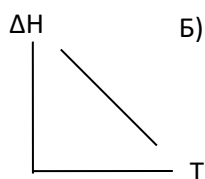
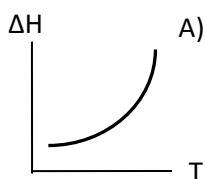
А. $Q_P - Q_V = 2RT$.

В. $Q_P - Q_V = -RT$.

Б. $Q_P - Q_V = 0$.

Г. $Q_P - Q_V = -2RT$.

Задание №4. Изобразите схематически зависимость теплового эффекта и теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ от температуры при переходе ромбической серы в моноклинную, если в интервале температур от 0 °С до 95,4 °С разность теплоемкостей моноклинной и ромбической серы составляет 0,029 Дж/(г·град).



Задание №5. 100 г азота находятся при 0 °С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ н/м². Рассчитайте теплоту изотермического расширения азота до объема 200 л.

А. 7320 Дж.

В. 3180 Дж.

Б. 7320 кДж.

Г. 3180 кДж.

Задание №6. За счет чего совершается максимальная полезная работа химической реакции при постоянном давлении и температуре?

А. За счет убыли энергии Гельмгольца;

В. За счет убыли энергии Гиббса;

$A_{\text{макс}} = -\Delta F$.

$A_{\text{макс}} = -\Delta G$.

Б. За счет убыли энтальпии; $A_{\text{макс}} = -\Delta H$.

Г. За счет убыли внутренней энергии;

$A_{\text{макс}} = -\Delta U$.

Задание №7. Выберите выражение II закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в обратимом и необратимом процессе в изолированной системе.

А. Обратимый процесс – $dS = 0$,
необратимый процесс – $dS < 0$.

В. Обратимый процесс – $dS = \frac{dH}{T}$,

необратимый процесс – $dS > \frac{dH}{T}$.

Б. Обратимый процесс – $dS < \frac{\delta Q}{T}$, Г. Обратимый процесс – $dS = \frac{\delta Q}{T}$,
 необратимый процесс – $dS = \frac{\delta Q}{T}$. необратимый процесс – $dS > \frac{\delta Q}{T}$.

Задание №8. Как зависит изменение энергии Гиббса от температуры? Приведите необходимые объяснения.

А. Так как зависимость ΔG от температуры определяется уравнением $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$, то ΔG увеличивается с ростом температуры, если теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ. В противном случае величина ΔG уменьшается с ростом температуры.

Б. Так как зависимость ΔG от температуры определяется уравнением $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$, то ΔG уменьшается с ростом температуры, если теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ. В противном случае величина ΔG увеличивается с ростом температуры.

В. Так как зависимость ΔG от температуры определяется уравнением $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$, то ΔG увеличивается с ростом температуры, если энтропия продуктов реакции больше энтропии исходных веществ. В противном случае величина ΔG уменьшается с ростом температуры.

Г. Так как зависимость ΔG от температуры определяется уравнением $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$, то ΔG увеличивается с ростом температуры в том случае, если энтропия продуктов реакции меньше энтропии исходных веществ. В противном случае величина ΔG уменьшается с ростом температуры.

Задание №9. При изобарическом нагревании 6 моль одноатомного идеального газа температура повысилась от T_1 до T_2 . В другом случае при изобарическом нагревании 10 моль одноатомного идеального газа температура повысилась также от T_1 до T_2 . Укажите, в каком из этих процессов изменение энтропии будет больше?

А. $\Delta S_{\text{изобар}} > \Delta S_{\text{изохор}}$.
 Б. $\Delta S_{\text{изобар}} < \Delta S_{\text{изохор}}$.

В. $\Delta S_{\text{изобар}} = \Delta S_{\text{изохор}}$.
 Г. $\Delta S_{\text{изобар}} < \Delta S_{\text{изохор}}$, в зависимости от молекулярного веса газа.

Задание №10. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при сжатии одного киломоля водорода от 10 м^3 до 1 м^3 при 1000 К .

А. $19,1 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$.
 Б. $47,8 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$.

В. $74,8 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$.
 Г. $67,0 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$.

ВАРИАНТ 5

Задание №1. Если 2 моля He нагреть на 1°C в закрытом сосуде объемом 1 л, то чему будет равна работа этого процесса?

А. 0.
 Б. RT .

В. $p\Delta V$.
 Г. $2RT$.

Задание №2. Какова связь между тепловыми эффектами реакции при постоянном объеме и постоянном давлении?

А. $Q_P = Q_V$.

В. $Q_V = Q_P + \Delta nRT$.

Б. $Q_P = Q_V - P\Delta V$.

Г. $Q_P = Q_V + \Delta nRT$.

Задание №3. Теплота испарения D_2O и H_2O при 298 К соответственно равны 45,41 и 44,0 кДж/моль. Можно ли ожидать, что при некоторой температуре T ($298 < T < T_{кр}$) теплоты испарения этих веществ станут равными? Аргументируйте ответ.

А. Нельзя. Температурный коэффициент теплоты испарения отрицательная величина. Для воды величина $\Delta C = C_{г} - C_{ж}$ более отрицательная, чем для D_2O . Следовательно, при росте температуры величина $\Delta H_{исп}$ для H_2O будет убывать быстрее, чем для D_2O , и разница между теплотами испарения будет расти.

В. Можно. Температурный коэффициент теплоты испарения положительная величина. Для H_2O он больше, чем для D_2O . Поэтому при некоторой температуре величина $\Delta H_{исп}$ для H_2O станет равной величине $\Delta H_{исп}$ для D_2O .

Б. Можно. Температурный коэффициент теплоты испарения отрицательная величина. Для D_2O величина $\Delta C = C_{г} - C_{ж}$ более отрицательная, чем для H_2O . При росте температуры величина $\Delta H_{исп}$ для D_2O будет убывать быстрее, значения теплот испарения будут сближаться.

Г. Нельзя. Температурный коэффициент теплоты испарения положительная величина. Для D_2O он больше, чем для H_2O . Поэтому при росте температуры величина $\Delta H_{исп}$ для D_2O будет увеличиваться быстрее, разница между теплотами испарения будет расти.

Задание №4. 1 моль одноатомного газа и 1 моль двухатомного газа изобарически нагреваются на 100 °С. Для какого из этих газов работа расширения будет больше?

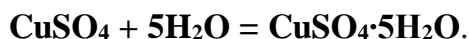
А. Работа расширения обоих газов одинакова.

В. Работа расширения двухатомного газа больше.

Б. Работа расширения одноатомного газа больше.

Г. Работа расширения больше для газа с большей молекулярной массой.

Задание №5. Пользуясь справочными данными об интегральных теплотах растворения солей, рассчитайте тепловой эффект реакции:



А. -837 кДж.

В. 1,26 кДж.

Б. -11,9 кДж.

Г. -78,2 кДж.

Задание №6. Как зависит от температуры величина энергии Гиббса при условии, что единственной работой является работа расширения?

А. Падает при увеличении температуры.

В. Проходит через максимум при увеличении температуры.

Б. Возрастает при увеличении температуры.

Г. Проходит через минимум при увеличении температуры.

Задание №7. Как меняется энтропия вещества при его нагревании?

- А. Падает. В. Не меняется.
Б. Может расти, может и падать. Г. Возрастает.

Задание №8. Укажите, какая из трех систем (каждая состоит из 15 молекул, распределенных по ячейкам фазового пространства) имеет наибольшую энтропию:

1.

* *	* *	* *	* *	* *
*	*	*	*	*

2.

* *		* *		* *
* *	*	* *		* *

3.

* *	* *	* *	* *	* *
*	*	*	*	*

- А. Система 1. В. Система 2.
Б. Система 3. Г. Все три системы имеют одинаковую энтропию, так как они состоят из одинакового числа частиц.

Задание №9. Как влияет повышение температуры на изменение энергии Гиббса при химической реакции?

- А. В зависимости от природы реакции и интервала температур ΔG реакции может расти, падать или не меняться с ростом температуры. В. С ростом температуры ΔG реакции всегда падает.
Б. С ростом температуры ΔG реакции всегда растет. Г. ΔG реакции не зависит от температуры.

Задание №10. Рассчитайте изменение энтропии при переходе 1 киломоля **FeS** из α - в β -кристаллическую модификацию, если известно, что переход совершается при 411 К, а теплоты образования **FeS- α** и **FeS- β** соответственно равны: -95,4 и -91,0 кДж/моль.

- А. $21,4 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·град). В. $10,7 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·град).
Б. 1810 Дж/(кмоль·град). Г. 10,7 Дж/(кмоль·град).

ВАРИАНТ 6

Задание №1. Что называется тепловым эффектом химической реакции?

- А. Теплота разложения всех участников реакции на простые вещества. В. Количество энергии, которое система выделяет или поглощает при полном необратимом протекании реакции в виде тепла при условии, что постоянными остается температура и давление или температура и объем.
Б. Теплота, которая выделяется в ходе реакции при переходе от начального состояния к конечному. Г. Теплота, которая выделяется или поглощается в ходе данной реакции.

Задание №2. Изменение теплоемкости реакции в некотором интервале температур меньше нуля. Как изменится тепловой эффект этой реакции в данном температурном интервале?

- | | |
|--|---|
| А. С ростом температуры тепловой эффект будет увеличиваться. | В. С ростом температуры тепловой эффект может и возрасть и уменьшаться, все зависит от знака теплового эффекта. |
| Б. С ростом температуры тепловой эффект будет уменьшаться. | Г. Ответить на этот вопрос нельзя, не зная конкретной реакции. |

Задание №3. Два газа (одноатомный и двухатомный) адиабатически расширяются. Для какого из этих газов работа расширения будет больше, если число молей обоих газов одинаково, а температура того и другого газа понизилась на одинаковую величину?

- | | |
|---|---|
| А. Для двухатомного. | В. Для одноатомного. |
| Б. Работа расширения одинакова для обоих газов. | Г. Необходимо иметь значения начального и конечного V и P . |

Задание №4. Энтальпия какого из следующих газообразных веществ – метана или ацетилена – возрастет больше, если одинаковое число молей того и другого вещества нагреть от 298 до 300 К при постоянном давлении?

- | | |
|---|--|
| А. Метана. | В. Ацетилена. |
| Б. Величина ΔH одинакова для обоих газов. | Г. Это зависит от длительности нагревания: при медленном нагревании в обратимом процессе наблюдается наибольшее изменение энтальпии. |

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте теплоту сгорания антрацена $C_{14}H_{10}$ при постоянном давлении, равном $1.013 \cdot 10^5$ н/м², и температуре 298 К.

- | | |
|--------------------|---------------------|
| А. 6950 кДж/моль. | В. -52148 кДж/моль. |
| Б. -7060 кДж/моль. | Г. 38052 кДж/моль. |

Задание №6. Процесс протекает при постоянных температуре и объеме. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия СПП в этих условиях?

- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| А. Внутреннюю энергию U . | В. Энергию Гельмгольца A . |
| Б. Энергию Гиббса G . | Г. Энтальпию H . |

Задание №7. Запишите математическое выражение зависимости энергии Гиббса от давления в дифференциальной форме при условии постоянства температуры и отсутствия других видов работ, кроме работы расширения.

- | | |
|---|--|
| А. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S$. | В. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$. |
| Б. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = V$. | Г. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -V$. |

Задание №8. В каком из четырех обратимых процессов с одним молем идеального газа изменение энтропии будет наибольшим: а) изобарическом нагревании от 300 до 400 К; б) изохорическом нагревании от 300 до 400 К; в) изотермическом расширении от 300 до 400 м³; г) адиабатическом расширении от 300 до 400 м³?

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| А. Изобарическое нагревание. | В. Изотермическое расширение. |
| Б. Изохорическое нагревание. | Г. Адиабатическое расширение. |

Задание №9. Укажите, в каком процессе и при каких условиях изменение энтропии равно работе этого процесса?

- | | |
|--|--|
| А. В процессах, протекающих в изолированной системе. | В. Всегда равна работе, так как энтропия характеристическая функция. |
| Б. Не равна работе, так как энтропия не термодинамический потенциал. | Г. В обратимых процессах. |

Задание №10. 14 кг азота при 273 К нагревают при постоянном объеме до тех пор, пока его температура не станет равной 373 К. Считая азот идеальным газом, рассчитайте изменение энтропии в этом процессе. Зависимость теплоемкости азота при постоянном объеме от температуры выражается уравнением: $C_v = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·град).

- | | |
|------------------|-------------------------------|
| А. 0,98 Дж/град. | В. $1,96 \cdot 10^3$ Дж/град. |
| Б. 3,26 Дж/град. | Г. $6,54 \cdot 10^3$ Дж/град. |

ВАРИАНТ 7

Задание №1. Запишите выражение I закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы.

- | | |
|---|---|
| А. $\delta Q = dU + \delta A$; $Q = \Delta U + A$. | В. $\delta Q = \Delta U + \delta A$; $\Delta Q = \Delta U + A$. |
| Б. $\delta Q = dU + \delta A$; $\Delta Q = \Delta U + A$. | Г. $dQ = \delta U + \delta A$; $Q = U + A$. |

Задание №2. 1 моль газа изотермически нагревается от T_1 до T_2 . Запишите формулу для расчета изменения внутренней энергии газа при этом переходе, если теплоемкость в этом интервале температур постоянна.

- | | |
|---|--|
| А. $\Delta U = \Delta C_v(T_2 - T_1)$. | В. $\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v(T_2 - T_1)$. |
| Б. $\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$. | Г. $\Delta U = \Delta C_p = \text{const}$. |

Задание №3. Как влияет температура на теплоту испарения жидкости? Приведите обоснование.

- | | |
|--|---|
| А. Растет, если ΔC_p увеличивается с ростом температуры. | В. Изменяется в зависимости от знака ΔC_p : растет, если $\Delta C_p > 0$ и падает, если $\Delta C_p < 0$. |
| Б. Растет, так как $C_g > C_{ж}$. | Г. Уменьшается, так как $C_g < C_{ж}$. |

Задание №4. Какова связь между тепловым эффектом при постоянном объеме и постоянном давлении для реакции:



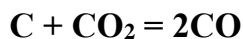
А. $Q_P = Q_V - 2RT$.

В. $Q_P = Q_V$.

Б. $Q_P = Q_V + 3RT$.

Г. $Q_P = Q_V - 3RT$.

Задание №5. Пользуясь справочными данными рассчитайте тепловой эффект реакции:



при постоянном объеме и температуре 1000 К. При расчете теплоемкости использовать коэффициенты **а** и **в**.

А. 173,0 кДж.

В. - 173,0 кДж.

Б. 167,1 кДж.

Г. 158,7 кДж.

Задание №6. Как зависит от температуры энергия Гельмгольца при постоянном объеме системы? Выберите математическое выражение этой зависимости.

А. При росте температуры уменьшается

В. При росте температуры

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -S.$$

увеличивается $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = S.$

Б. Не зависит от температуры

Г. При росте температуры может увеличиваться или уменьшаться, это зависит

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = 0.$$

от природы вещества $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{g}{\mu} RT.$

Задание №7. При каких условиях максимальная работа в системе совершается за счет убыли энергии Гиббса?

А. В обратимом процессе при постоянных температуре и объеме.

В. В необратимом процессе при постоянных температуре и объеме.

Б. В обратимом процессе при постоянных температуре и давлении.

Г. В необратимом процессе при постоянных температуре и давлении.

Задание №8. Между некоторым исходным состоянием I и конечным состоянием II осуществляется два перехода. Один из них совершается обратимо, другой – необратимо. Известны тепловые эффекты процессов, причем $Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}$. Каково соотношение между изменением энтропии в том и другом процессе? Что больше?

А. Соотношение между $\Delta S_{\text{зобр}}$ и $\Delta S_{\text{необр}}$ может быть различным в зависимости от конкретных условий протекания реакции.

В. $\Delta S_{\text{зобр}} < \Delta S_{\text{необр}}$.

Б. $\Delta S_{\text{зобр}} > \Delta S_{\text{необр}}$.

Г. $\Delta S_{\text{зобр}} = \Delta S_{\text{необр}}$.

Задание №9. Выберите формулу, устанавливающую связь между изменением энергии Гиббса и энергией Гельмгольца при расширении 1 моль идеального газа от объема V_1 до V_2 .

А. $\Delta G = \Delta A + RT$.

В. $\Delta A = \Delta G + RT$.

Б. $\Delta G = \Delta A + P(V_2 - V_1)$.

Г. $\Delta G = \Delta A$.

Задание №10. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в процессе изобарно-изотермического расширения 1 моля воды при 100 °С и стандартном давлении.

А. Для изобарно-изотермического про- В. 0.

цесса величину ΔA рассчитать нельзя.

Б. -835 Дж/моль.

Г. -3,1 кДж/моль.

ВАРИАНТ 8

Задание №1. Как зависит от температуры внутренняя энергия индивидуального вещества? Запишите математическое выражение этой зависимости.

А. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tilde{N}_p$, растёт.

В. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tilde{N}_V$, растёт.

Б. $\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta \tilde{N}_V$, может уменьшаться.

Г. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tilde{N}_V$, может расти и может

Это зависит от знака ΔC_V .

уменьшаться. Это зависит от знака ΔC_V .

Задание №2. Что называется тепловым эффектом химической реакции?

А. Теплота разложения всех веществ реакции на простые.

В. Теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в ходе химической реакции.

Б. Теплота, которая выделяется в ходе химической реакции при переходе от начального состояния в конечное.

Г. Количество энергии, которое выделяет или поглощает система при полном необратимом протекании реакции при условии постоянства температуры и давления или температуры и объема.

Задание №3. В каком из процессов в изолированной системе при расширении 1 моль идеального газа работа расширения будет больше – в изобарическом, изохорическом, изотермическом?

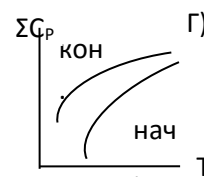
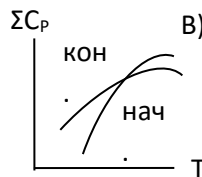
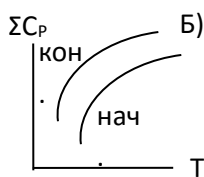
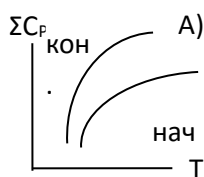
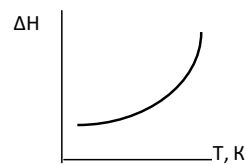
А. В изобарическом.

В. Это будет зависеть от природы газа (одно-, двух-, трех- или многоатомный газ).

Б. В изотермическом.

Г. В адиабатическом.

Задание №4. Какой вид графических зависимостей сумм теплоемкостей конечных и исходных веществ отвечает схематическому графику зависимости теплового эффекта реакции от температуры?



Задание №5. Для реакции:



зависимость теплового эффекта от температуры выражается следующим уравнением (в Дж):

$$\Delta H_T = -684,70 \cdot 10^3 + 36,77T - 38,56 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,21 \cdot 10^{-6}T^3 + 2,88 \cdot 10^5(1/T),$$

рассчитайте изменение теплоемкости ΔC_p для данной реакции при 500 К.

А. 70,5 Дж/град.

В. 3,22 Дж/град.

Б. 0,9 Дж/град.

Г. 105 Дж/град.

Задание №6. Выберите выражение, связывающее изменение энтропии с теплотой необратимого процесса.

А. $dS_{\text{необр}} < \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$.

В. $TdS_{\text{необр}} = \delta Q_{\text{необр}} = 0$.

Б. $dS_{\text{необр}} = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$.

Г. $dS_{\text{необр}} > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$.

Задание №7. Как изменяется энергия Гельмгольца в процессе изотермического сжатия идеального газа?

А. Необходимо знать, какой газ сжимается.

В. Не меняется.

Б. Убывает.

Г. Возрастает.

Задание №8. Выберите математическое выражение, показывающее как изменяется энтропия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса при конденсации водяного пара в лед при 273 К и стандартном давлении, считая водяной пар идеальным газом.

А. $\Delta S = -\frac{\Delta H_{6032}}{T}$, ΔG , $\Delta A = RT$.

В. $\Delta S = \frac{\Delta H_{6032}}{T}$, $\Delta G = RT$, $\Delta A = -RT$.

Б. $\Delta S = R \ln(V_{\text{п}}/V_{\text{ж}})$, $\Delta G = RT$, $\Delta A = 0$.

Г. $\Delta S = C_v \ln T$, $\Delta G = RT$, $\Delta A = RT \ln(V_{\text{п}}/V_{\text{ж}})$.

Задание №9. Укажите, в каком процессе и при каких условиях убыль внутренней энергии равна максимальной полезной работе.

- А. В обратимом процессе при постоянных объеме и энтропии. В. В обратимом процессе при постоянных объеме и температуре.
 Б. В необратимом процессе при постоянных объеме и энтропии. Г. В необратимом процессе при постоянных объеме и температуре.

Задание №10. Пользуясь справочными данными, рассчитайте изменение энтропии для реакции:



при 298 К и сделайте вывод о СПП в этих условиях.

- А. -31,0 Дж/град, слева направо. В. -31,0 Дж/град, вывода сделать нельзя.
 Б. -188,8 Дж/град, вывода сделать нельзя. Г. -188,8 Дж/град, справа налево.

ВАРИАНТ 9

Задание №1. Выберите формулу, отражающую связь между изменением внутренней энергии и изменением энтальпии для химической реакции.

- А. Необходимо знать, как изменяется объем в ходе реакции. В. $\Delta U = \Delta H$.
 Б. $\Delta U = \Delta H + \Delta nRT$. Г. $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$.

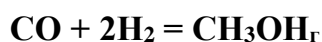
Задание №2. Запишите формулу для расчета теплового эффекта реакции: а) по теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции; б) по теплотам сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

- А. $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}} - n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}}$ В. $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}} - n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}}$
 $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}} - \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}}$ Г. $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}} + \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}}$
 Б. $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}} - n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}}$ Г. $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}} + n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}}$
 $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}} - \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}}$ Г. $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}} + \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}}$

Задание №3. 1 моль одноатомного и 1 моль двухатомного газа изохорически нагреваются на 50 °С. Для каких из этих газов работа расширения будет больше?

- А. Для обоих газов работа расширения будет равна нулю; $A = P\Delta V$. В. Для двухатомного газа, так как для него C_V больше; $A = C_V(T_2 - T_1)$.
 Б. Для одноатомного газа, так как для него C_V больше; $A = C_V(T_2 - T_1)$. Г. Для ответа на вопрос необходимо знать, на какую величину увеличилось давление того и другого газа, так как — $A = RT \ln(P_1/P_2)$.

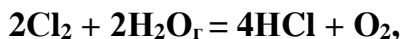
Задание №4. Возрастает, уменьшается или остается неизменным тепловой эффект реакции



при постоянном давлении и при повышении температуры от 298 до 2000 К.

- А. Уменьшится в интервале от 298 К до 1000 К. Для данного температурного интервала справочных данных нет.
- Б. Увеличивается.
- В. Уменьшается.
- Г. Остается без изменений, так как для всего интервала данных нет.

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект (ΔH_T) реакции



протекающей при 798 К и стандартном давлении, считая, что теплоемкость всех веществ в интервале температур 298÷798 К величина постоянная.

- А. 117,1 кДж.
- Б. 113,8 кДж.
- В. -149,5 кДж.
- Г. -155,8 кДж.

Задание №6. При каких условиях убыль энтропии равна максимальной полезной работе?

- А. Величина ΔH никогда не равна работе.
- Б. В любом необратимом процессе.
- В. В обратимом процессе при постоянных давлении и температуре.
- Г. В обратимом процессе при постоянных энтропии и давлении.

Задание №7. Выберите уравнение, связывающее изменение энергии Гельмгольца, температурный коэффициент этого изменения и изменение внутренней энергии в термодинамическом процессе при постоянной температуре.

- А. $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$.
- Б. $A = U - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_v$.
- В. $\Delta A = \Delta U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$.
- Г. $\Delta U = \Delta A + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$.

Задание №8. Укажите направление СПП в системе, для которой при постоянном объеме и внутренней энергии " $\partial^2 S < 0$ ".

- А. Система находится в состоянии термодинамического равновесия.
- Б. СПП идет в прямом направлении.
- В. СПП идет в обратном направлении.
- Г. Направление СПП не определяется знаком " $\partial^2 S$ ".

Задание №9. Жидкость превращается в пар при определенной температуре и при постоянном давлении. Каково соотношение между энергией Гиббса и энергией Гельмгольца для этого процесса? Что больше?

- А. $\Delta G > \Delta A$.
- Б. $\Delta G < \Delta A$.
- В. $\Delta G = \Delta A$.
- Г. Вывод возможен при известном соотношении между объемами пара и жидкости при данной температуре.

Задание №10. Рассчитайте изменение энтропии в процессе образования 1 моль воздуха при смешении азота и кислорода при 298 К. Воздух состоит из азота (80 об. %) и кислорода (20 об. %).

А. 4,17 Дж/(моль·град).

В. -1,38 Дж/(моль·град).

Б. 5,12 Дж/(моль·град).

Г. 3,40 Дж/(моль·град).

ВАРИАНТ 10

Задание №1. Запишите уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры в дифференциальной форме.

А. $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P.$

В. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P.$

Б. $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = -\Delta C_P.$

Г. $\left(\frac{\Delta H}{T}\right) = \Delta C_P.$

Задание №2. 1 моль идеального газа изобарно расширяется на один градус. Чему равна работа этого процесса?

А. 8,31 Дж.

В. 4,18 Дж.

Б. 1,987 Дж.

Г. 0,082 Дж.

Задание №3. Тепловой эффект реакции



протекающей в открытом сосуде при температуре 400 К и стандартном давлении, равен 89,03 кДж. Будет ли и как отличаться от этого значения тепловой эффект реакции, если проводить ее в закрытом сосуде при той же температуре?

А. Он может быть больше и меньше В. Тепловой эффект больше 89,03 кДж. 89,03 кДж в зависимости от знака изменения теплоемкости в этих условиях.

Б. Тепловой эффект останется равным Г. Тепловой эффект меньше 89,03 кДж. 89,03 кДж.

Задание №4. При изобарическом нагревании объемы 1 моль одноатомного идеального газа и 1 моль двухатомного идеального газа увеличились на одну величину. Для какого из этих газов изменение энтальпии будет наибольшим?

А. Изменение энтальпии больше для того газа, у которого больше молекулярная масса. В. Изменение энтальпии больше для двухатомного газа.

Б. Изменение энтальпии больше для одноатомного газа. Г. Изменение энтальпии одинаково для обоих газов.

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект (ΔH_T Дж/моль) для реакции разложения глюкозы при температуре 298 К и стандартном давлении:



- А. $311,5 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.
Б. $-311,5 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

- В. $-82,0 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.
Г. $82,0 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Задание №6. Каково соотношение между энергиями Гиббса и Гельмгольца для данной термодинамической системы? Выберите математическое выражение.

- А. $G = A + PV$.
Б. $G = A - PV$.

- В. $G = A + \Delta nRT$.
Г. $G = A - TS$.

Задание №7. Как изменяется энтропия (при постоянной внутренней энергии и объеме) и энергия Гиббса (при постоянстве давления и температуры) при СПП?

- А. $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$.
Б. $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$.

- В. $\Delta S = 0$, $\Delta G = 0$.
Г. $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$.

Задание №8. В каком соотношении находятся молярные энтропии агрегатных состояний одного вещества – пара, жидкости, твердого тела? Что больше?

А. Молярная энтропия пара меньше молярной энтропии жидкости, а последняя, в свою очередь, больше молярной энтропии твердого тела.

Б. Энтропия твердого состояния всегда больше энтропии жидкости и пара.

В. Так как переход из одного состояния в другое всегда совершается при постоянстве температуры и давления, молярные энтропии твердого тела, жидкости и пара равны между собой.

Г. Молярная энтропия пара больше молярной энтропии жидкости, а последняя, в свою очередь, больше молярной энтропии твердого тела.

Задание №9. Как изменятся значение энергии Гиббса процесса, если при переходе от начального состояния к конечному сначала провести его обратимо, а затем необратимо?

- А. $\Delta G_{\text{обр}} > \Delta G_{\text{необр}}$.
Б. $\Delta G_{\text{обр}} < \Delta G_{\text{необр}}$.

- В. $\Delta G_{\text{обр}} = \Delta G_{\text{необр}}$.
Г. $\Delta G_{\text{обр}}$ может быть больше, меньше или равно $\Delta G_{\text{необр}}$.

Задание №10. Пользуясь справочными данными о зависимости теплоемкости азота от температуры, рассчитайте величину изменения энтропии для изобарического нагревания 1 моль N_2 от 300 до 600 К.

- А. 9,63 Дж/(моль·град).
Б. 20,5 Дж/(моль·град).

- В. 1,48 Дж/(моль·град).
Г. 32,0 Дж/(моль·град).



Примечание. Время выполнения тест-заданий 30 мин

5. ТЕСТ-ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭДС"

ВАРИАНТ 1

Задание №1. Зависят ли и как удельная электропроводность электролита от разведения?

- А. Проходит через максимум.
- Б. Проходит через минимум.

- В. Не зависит.
- Г. Падает, достигая предельного значения.

Задание №2. Раствор слабой кислоты НА при температуре 298 К и разведении в 32 л имеет эквивалентную электропроводность $9,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, а при бесконечном разведении $389 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации кислоты.

- А. $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л}$; $0,013 \cdot 10^{-3}$.
- Б. $6,1 \cdot 10^{-2} \text{ г-экв/л}$; 7,6

- В. $6,1 \cdot 10^{-2} \text{ г-экв/л}$; $1,19 \cdot 10^{-5}$.
- Г. $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л}$; $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Задание №3. Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на положительном электроде ГЭ?

- А. Реакция восстановления.
- Б. Реакция окисления.

- В. Обе реакции идут одновременно.
- Г. Может быть как реакция восстановления, так и реакция окисления.

Задание №4. Что называется условным электродным потенциалом?

- А. ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного каломельного.
- Б. ЭДС элемента, в котором данный электрод при измерении соединен с элементом Вестона.

- В. ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода.
- Г. Потенциал данного электрода в стандартных условиях.

Задание №5. Напишите химическую реакцию, указав ее направление, протекающую в ГЭ при температуре 298 К и стандартном давлении:



- А. $\text{Mn}^{2+} + 5\text{Co}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{Co}^{2+} + 8\text{H}^{+} + \text{MnO}_4^{-}$.
- Б. $5\text{Co}^{2+} + 8\text{H}^{+} + \text{MnO}_4^{-} = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Co}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
- В. $\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{MnO}_4^{-}$.
- Г. $\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$.

Задание №6. При работе в обратимых условиях ГЭ выделяет тепло. Зависит ли ЭДС этого элемента от температуры?

- А. Растет.
- Б. Не зависит.

- В. Падает.
- Г. На основании приведенных данных на этот вопрос ответить нельзя.

Задание №7. Рассчитайте растворимость AgCl в воде при 50°C , если при этой температуре ЭДС ГЭ



равна 0,199 В, а коэффициент активности иона Ag^+ в данном растворе азотнокислого серебра при 50°C равен 0,9.

А. $7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

В. $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Б. $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Г. $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Задание №8. ЭДС цепи, составленной из каломельного и хингидронного электрода, в исследуемом растворе равна 0,274 при температуре 298 К. Рассчитайте рН исследуемого раствора, пренебрегая значением диффузионного потенциала. Значения потенциалов электродов взять из справочника.

А. 12,4.

В. 2,5.

Б. 7,7.

Г. 3,1.

Задание №9. Рассчитайте величину среднеионной активности a_{\pm} раствора Na_2SO_4 с моляльностью $m = 0,02$ и коэффициентом активности γ_{\pm} , равным 0,642.

А. $a_{\pm} = 0,01284$.

В. $a_{\pm} = 0,02038$.

Б. $a_{\pm} = 0,05136$.

Г. Для расчета не хватает данных.

Задание №10. Для каких электролитов величина ионной силы и концентрации совпадают?

А. NH_4Cl , ZnSO_4 , AlPO_4 .

В. NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 .

Б. H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 .

Г. HCl , NH_4NO_3 , KOH .

ВАРИАНТ 2

Задание №1. Напишите формулу, связывающую удельную электропроводность (χ) и сопротивление раствора электролита (R_x).

А. $\chi = \frac{R_x}{\phi}$

В. $\chi = \frac{\phi}{R_x}$

Б. $\chi = R_x \phi$

Г. $\chi = \sqrt{R_x \phi}$

Задание №2. Удельная электропроводность 0,05 н. раствора уксусной кислоты при 298 К имеет значение $0,000362 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в растворе. Величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении найдите с помощью справочных данных.

А. 1,66 %; $16,6 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

В. 15 %; $8,3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Б. 15 %; 0,018 г-ион/л.

Г. 1,66 %; $8,3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Задание №3. Какая реакция окисления или восстановления протекает на отрицательном электроде ГЭ?

- А. Реакция восстановления.
Б. Реакция окисления.

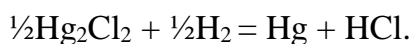
- В. Обе реакции идут одновременно.
Г. Может быть как реакция восстановления, так и реакция окисления.

Задание №4. Влияет ли и как давление газообразного хлора на величину потенциала хлорного электрода?

- А. При увеличении давления потенциал становится более положительным.
Б. Не влияет.

- В. При увеличении давления потенциал становится более отрицательным.
Г. Это зависит от условий эксперимента.

Задание №5. Составьте элемент в котором протекает реакция:



- А. $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}, \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt}.$
Б. $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \parallel \text{H}_2, \text{Pt}.$

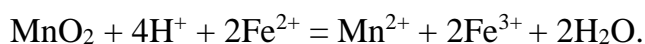
- В. $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} \mid \text{Pt}.$
Г. $\text{Hg} \mid \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{Hg}.$

Задание №6. ГЭ совершает электрическую работу без изменения внутренней энергии. В каком соотношении находятся в этом случае величина полезной работы – nFE и теплоты – Q , которой элемент обменивается с окружающей средой?

- А. $Q = nFE, dE/dT = 0.$
Б. $Q = nFE, dE/dT > 0.$

- В. $nFE > Q, dE/dT > 0.$
Г. $nFE < Q, dE/dT < 0.$

Задание №7. Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в ГЭ при 298 К, используя значения стандартных электродных потенциалов:



- А. $4,0 \cdot 10^{15}.$
Б. $1,6 \cdot 10^{-8}.$

- В. $6,3 \cdot 10^7.$
Г. $2,5 \cdot 10^{-16}.$

Задание №8. ЭДС цепи, составленной из водородного (слева) и хингидронного (справа) электродов, при 298 К в исследуемом растворе равна 0,544В. Пренебрегая диффузионным потенциалом, определите рН раствора.

- А. 7,55
Б. 3,48

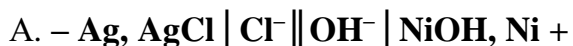
- В. 9,60
Г. 2,62

Задание №9. Как изменяется ЭДС гальванического элемента с ростом температуры, если в обратимых условиях он работает с выделением теплоты?

- А. Не изменяется.
Б. Уменьшается.

- В. Возрастает.
Г. Может и возрасть, и уменьшаться. Это зависит от природы окислительно-восстановительной реакции.

Задание №10. Какая из указанных электрохимических цепей пригодна для определения произведения растворимости гидроксида никеля и по какому выражению ее можно рассчитать?



$$E = \varphi_1^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{PP_{Ni(OH)_2}}{a_{OH^-}^2} - \varphi_{xc}.$$



$$E = \varphi_{xc} - \varphi_1^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{PP_{Ni(OH)_2}}{a_{OH^-}^2}.$$



$$E = \varphi_2 - \varphi_1^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{OH^-}^2}{PP_{Ni(OH)_2}}.$$



$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{PP_{Ni(OH)_2}}{a_{OH^-}^2 a_{Ni^{2+}}}.$$

ВАРИАНТ 3

Задание №1. Сформулируйте правило ионной силы (предельный закон Дебая-Хюккеля).

А. Ионная сила равна половине суммы произведения концентраций всех ионов на квадрат заряда ионов.

В. В сильно разбавленных растворах среднеионный коэффициент активности не зависит от природы электролита в пределах данного валентного типа и определяется только величиной ионной силы.

Б. В сильно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности всех ионов равны между собой.

Г. В растворах с одинаковой концентрацией одинакова и ионная сила.

Задание №2. Рассчитайте при 308 К величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении уксусной кислоты в воде, если при этой температуре для водных растворов NaCl, HCl и CH₃COONa эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна соответственно 14,80, 48,75 и 10,96 Ом⁻¹·м²·кг-экв⁻¹.

А. 65,36 м²·кг-экв⁻¹.

В. 58,18 м²·кг-экв⁻¹.

Б. 39,07 м²·кг-экв⁻¹.

Г. 44,93 м²·кг-экв⁻¹.

Задание №3. Каково термодинамическое условие образования положительного заряда на поверхности металла при помещении его в раствор соли этого металла?

А. Химический потенциал металла больше химического потенциала ионов этого металла в растворе.

В. Химический потенциал металла меньше химического потенциала ионов этого металла в растворе.

Б.. Химический потенциал металла равен химическому потенциалу ионов этого металла в растворе.

Г. Такого условия нет. Поверхность металла в растворе, содержащем ионы этого металла, всегда заряжена отрицательно.

Задание №4. Существуют ли ГЭ, ЭДС которых не зависит от стандартных электродных потенциалов? Если существуют, то укажите тип элементов.

А. Это может наблюдаться для любых ГЭ при определенном соотношении активностей ионов в растворе.

Б. Да. Химические.

В. Да. Концентрационные.

Г. Таких ГЭ не существует.

Задание №5. Какой из членов правой части уравнения Нернста для электрода I рода вносит наибольший вклад в величину электродного потенциала при данной активности ионов?

А. $(RT/nF)\ln U_+$.

Б. φ^0 .

В. $\varphi^0 \approx (RT/nF)\ln U_+$.

Г. Может быть как $\varphi^0 \gg (RT/nF)\ln U_+$, так и $\varphi^0 \ll (RT/nF)\ln U_+$.

Задание №6. Можно ли измерить ЭДС гальванического элемента с помощью вольтметра? Приведите обоснование.

А. Нельзя, так как при этом не будут соблюдаться условия электрохимического равновесия: через систему будет проходить ток и из-за электрохимической поляризации показания вольтметра не дадут истинного значения ЭДС

Б. Можно, так как существуют вольтметры постоянного тока с очень большой степенью точности измерений.

В. Нельзя, так как через систему пойдет ток, а это вызывает диссоциацию электролита.

Г. Можно, если ГЭ правильно разомкнут и измерения выполняются с помощью лампового вольтметра.

Задание №7. ЭДС элемента: $\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2, \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Cd}$, при 298 К равна 0,675 В, а температурный коэффициент ЭДС равен $-6,5 \cdot 10^{-4}$ В/град. Запишите уравнение реакций и рассчитайте значения ΔS , ΔH , ΔG .

А. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{Cd} = \text{AgCl} + \text{Cd}^{2+}$,
 $\Delta G = -65$ кДж; $\Delta S = -63$ Дж/град;
 $\Delta H = -84$ кДж.

Б. $2\text{AgCl} + \text{Cd}^{2+} = 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + \text{Cd}$,
 $\Delta G = -55$ кДж; $\Delta S = -520$ Дж/град;
 $\Delta H = -354$ кДж.

В. $\text{AgCl} + \text{Cd} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{Cd}^{2+}$,
 $\Delta G = 65$ кДж; $\Delta S = 63$ Дж/град;
 $\Delta H = 168$ кДж.

Г. $2\text{AgCl} + \text{Cd} = 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + \text{Cd}^{2+}$,
 $\Delta G = -130$ кДж; $\Delta S = -126$ Дж/град;
 $\Delta H = -168$ кДж.

Задание №8. ГЭ, состоящий из раствора, водородного электрода в нем и хингидронного электрода, имеет значение ЭДС 0,664 при 298 К. Рассчитайте pH раствора и активность ионов водорода в нем.

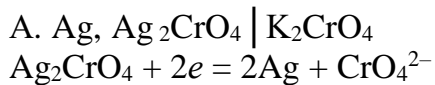
А. 6,72; $1,91 \cdot 10^{-7}$.

Б. 7,04; $9,10 \cdot 10^{-4}$.

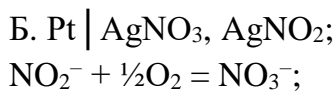
В. 15,4; $3,98 \cdot 10^{-16}$.

Г. 7,15; $7,10 \cdot 10^{-8}$.

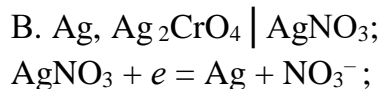
Задание №9. Запишите схему электрода второго рода, если имеются: **Ag** (металл), **Pt** (металл), соли **AgNO₃**, **K₂CrO₄**, **AgNO₂**, **K₂Cr₂O₇**, **Ag₂CrO₄**, кислота **HNO₃**, вода, какая реакция является потенциалопределяющей, и как можно рассчитать потенциал электрода?



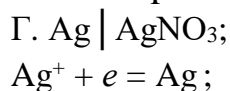
$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CrO}_4^{2-}}.$$



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{NO}_2^-}}.$$



$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{NO}_3^-}$$



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Задание №10. К какому типу относятся электроды, составляющие гальванический элемент: $\text{Pb}, \text{PbO} \mid \text{NaOH} \parallel \text{Na}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbSO}_4, \text{Pb}$. По какому уравнению можно рассчитать потенциал положительного электрода в этом элементе?

А. Положительный электрод является электродом второго рода, обратимым относительно аниона, а отрицательный – электродом первого рода, обратимым относительно катиона; $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Б. Оба электрода относятся к электродам первого рода, обратимым относительно катиона; $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}$.

В. Положительный электрод является электродом первого рода, а отрицательный – электродом второго рода. Оба электрода обратимы относительно аниона; $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Г. Оба электрода относятся к электродам второго рода, обратимым относительно аниона; $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$.

ВАРИАНТ 4

Задание №1. Какова главная отличительная особенность электрической схемы для определения электропроводности растворов электролитов по сравнению со схемой для измерения электропроводности проводников I рода? Чем вызвано различие в этих схемах?

А. Принципиально схемы ничем не отличаются. Для большей точности измерений для растворов электролитов используется другой нуль-инструмент: наушники или индикаторный глазок.

Б. Для растворов электролитов используется переменный высокочастотный ток. Это делается для того, чтобы избежать электролиза и возникающей в связи с этим противоЭДС (ЭДС-поляризации).

В. Для растворов электролитов источником тока является звукогенератор по той причине, что в схеме в качестве нуль-прибора используется индикаторный глазок или наушники.

Г. Схемы различаются источником тока. Для растворов электролитов используется переменный ток звуковой частоты во избежание диссоциации электролита и перемещения полученных ионов по направлению электрического поля.

Задание №2. Эквивалентная электропроводность монохлоруксусной кислоты с разведением 512 л/моль при 298 К равна $219,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты в этих условиях, если эквивалентная электропроводность монохлоруксусного натрия при этой температуре и бесконечном разведении равна $89,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Предельные подвижности ионов натрия и водорода соответственно равны 50,1 и $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

А. 0,563.

В. 0,342.

Б. 0,826.

Г. 0,425.

Задание №3. Используя обозначения $a_{\text{ок}}$, a_{H^+} , $a_{\text{в}}$, выберите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекают реакции с участием ионов водорода: $m\text{Ok} + n\text{H}^+ + e^- = q\text{В}$.

А. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}^m \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{в}}^q}$.

В. $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{в}}^q \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{ок}}^m}$.

Б. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{в}}^q \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{ок}}^m}$.

Г. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}^m}{a_{\text{в}}^q \cdot a_{\text{H}^+}^n}$.

Задание №4. Какие ГЭ называются химическими?

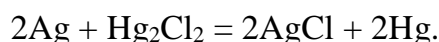
А. Элементы, на электродах которых идут реакции окисления – восстановления.

В. Элементы, составленные из электродов любого типа и водородного электрода.

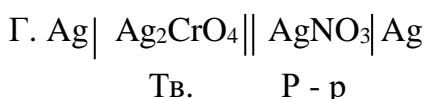
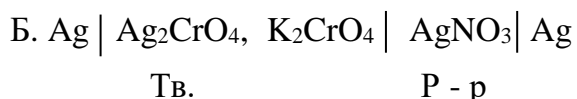
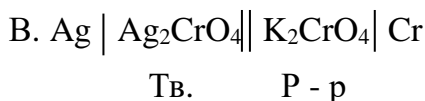
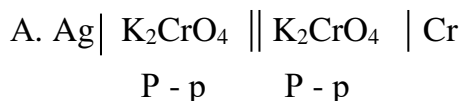
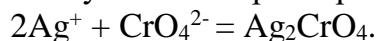
Б. Элементы, электрическая работа которых получается за счет химической реакции, идущей в элементе.

Г. Элементы, в ходе работы которых запас внутренней энергии уменьшается.

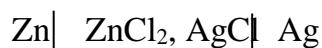
Задание №5. Составьте схему ГЭ в котором протекает реакция:



Задание №6. Приведите схему ГЭ в котором протекает реакция:



Задание №7. Напишите уравнение реакции, протекающей в ГЭ:



Моляльная концентрация раствора хлористого цинка равна 2,0 м. Вычислите для этого элемента значения E^0 и E .

А. $E^0 = -0,541$ В; $E = -0,532$ В;

$\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$, слева направо.

Б. $E^0 = 0,985$ В; $E = 1,005$ В;

$\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$, справа налево.

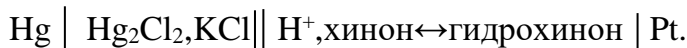
В. $E^0 = 1,562$ В; $E = 0,553$ В;

$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, слева направо.

Г. $E^0 = 0,985$ В; $E = 0,988$ В;

$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag}$, слева направо.

Задание №8. ЭДС ГЭ имеет значение 0,15 В при 298 К. Рассчитайте рН раствора в правом полуэлементе данного гальванического элемента:



А. 3,64.

Б. 8,2.

В. 8,7.

Г. 7,28.

Задание №9. Какая из указанных электрохимических цепей пригодна для точного определения рН с водородным электродом?

А. $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{KCl}_{\text{нас.}} \mid \text{Ag} +.$

Б. $-\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt} +.$

В. $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{KCl}_{\text{нас.}} \mid \text{AgCl}, \text{Ag} +.$

Г. $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt} +.$

Задание №10. ГЭ совершает электрическую работу без изменения энтальпии. В каком соотношении находятся величина электрической работы (zFE) и количество теплоты (Q), которой элемент обменивается с окружающей средой в этом случае? Какой знак имеет при этом температурный коэффициент ЭДС?

А. $Q = zFE$; $dE/dT > 0$.

Б. $Q < zFE$; $dE/dT > 0$.

В. $Q > zFE$; $dE/dT < 0$.

Г. $Q = zFE$; $dE/dT = 0$.

ВАРИАНТ 5

Задание №1. Как связаны между собой удельная и эквивалентная электропроводности электролитов? Выберите необходимую формулу.

А. $\lambda = \frac{\chi}{C}$.

Б. $\lambda = \chi \cdot \alpha$.

В. $\chi = \frac{\lambda \cdot 1000}{C}$.

Г. $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$.

Задание №2. Используя справочные данные о ПР AgCl , рассчитайте растворимость этой соли в водном растворе HCl с моляльностью 0,03 при 298 К. При расчете воспользуйтесь предельным законом разведения Дебая-Хюккеля.

А. $3,60 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Б. $5,81 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

В. $6,95 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Г. $8,70 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Задание №3. Каково термодинамическое условие образования отрицательного заряда на поверхности металла при помещении в раствор его соли?

А. Химический потенциал металла меньше химического потенциала ионов этого металла в растворе.
 Б. Химический потенциал металла равен химическому потенциалу ионов этого металла в растворе.

В. Химический потенциал металла больше химического потенциала ионов этого металла в растворе.
 Г. Такого условия нет, так как поверхность металла в растворе всегда заряжена отрицательно.

Задание №4. Запишите уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода.

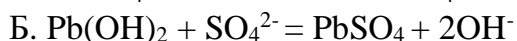
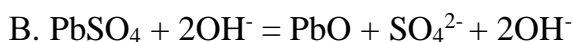
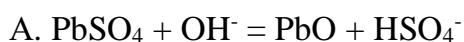
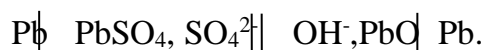
А. $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.

В. $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{AgCl/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.

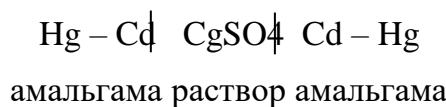
Б. $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.

Г. $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.

Задание №5. Напишите уравнение реакции, протекающей в ГЭ



Задание №6. Определите знаки электродов амальгамного концентрационного элемента, если $a_1 > a_2$.



a_1

a_3

a_2

А. "+", "-".

В. "+", "+".

Б. "-", "+".

Г. "-", "-".

Задание №7. Рассчитайте ПР AgBr при 323 К, если стандартные потенциалы бромсеребряного и серебряного электродов соответственно равны 0,046 и 0,749 В.

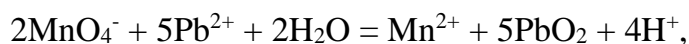
А. $0,26 \cdot 10^{-12}$.

В. $1,1 \cdot 10^{-11}$.

Б. $5,1 \cdot 10^{-13}$.

Г. $1,4 \cdot 10^{-13}$.

Задание №8. Определите изменение энергии Гиббса и энтропии при 298 К для реакции



если для элемента, в котором она протекает, " dE^0/dT " = $2 \cdot 10^{-4}$ В/град.

А. -26 кДж; 97 Дж/град.

В. -53 кДж; 193 Дж/град.

Б. 26 кДж; -97 Дж/град.

Г. 53 кДж; -193 Дж/град.

Задание №9. Какая из указанных электрохимических цепей пригодна для точного определения рН с водородным электродом?

А. – $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{KCl}_{\text{нас.}} \mid \text{Ag} +.$
Б. – $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt} +.$

В. – $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{KCl}_{\text{нас.}} \mid \text{AgCl}, \text{Ag} +.$
Г. – $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pt} +.$

Задание №10. Влияет ли и как давление газообразного хлора на величину потенциала хлорного электрода? К какому типу электродов он относится?

А. При увеличении давления газообразного хлора потенциал становится более положительным. Это электрод I рода, обратимый относительно аниона.

Б. При увеличении давления газообразного хлора потенциал становится более отрицательным. Это электрод II рода, обратимый относительно аниона.

В. Давление газообразного хлора не влияет на величину потенциала хлорного электрода. Это газовый электрод, обратимый относительно катиона.

Г. Это зависит от условий эксперимента. Это окислительно-восстановительный электрод.

ВАРИАНТ 6

Задание №1. Выберите выражение закона предельного разведения Дебая-Хюккеля для раствора AlCl_3 .

А. $\lg \gamma_{\pm} = -3A\sqrt{Y}$.

Б. $\lg \gamma_{\pm} = 3A\sqrt{Y}$.

В. $\lg \gamma_{\pm} = A\sqrt{Y}$.

Г. $\lg \gamma_{\pm} = -3A\sqrt{m}$.

Задание №2. Используя справочные данные, рассчитайте рН раствора HCl с концентрацией 0,1 м при 298 К.

А. 2,1.

Б. 1,1.

В. -1,0.

Г. 2,3.

Задание №3. Как изменяются потенциалы водородного и хлорного электродов при увеличении давления соответственно водорода или хлора?

А. Потенциал водородного электрода становится более отрицательным, а хлорного – более положительным.

Б. Потенциалы водородного и хлорного электродов становятся более положительными.

В. Потенциал водородного электрода становится более положительным, а хлорного – более отрицательным.

Г. Потенциалы водородного и хлорного электродов становятся более отрицательными.

Задание №4. В каком случае знак ЭДС ГЭ считается положительным?

А. Если положительный заряд внутри элемента переносится слева направо.

Б. Всегда.

В. Если отрицательный заряд внутри элемента переносится слева направо.

Г. В случае, если потенциалы обоих электродов положительны.

Задание №5. Влияет ли и как присутствие посторонних ионов в растворе умеренной концентрации на потенциал каломельного электрода и почему?

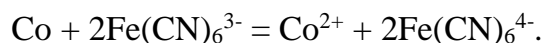
А. Увеличивает, так как увеличивается коэффициент активности и растет активность ионов хлора.

Б. Не влияет, так как потенциал зависит только от концентрации ионов хлора.

В. Уменьшает, так как увеличивается ионная сила и падает коэффициент активности.

Г. Увеличивает, так как уменьшается коэффициент активности и падает активность ионов хлора.

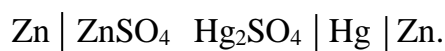
Задание №6. Составьте схему ГЭ, в котором протекает реакция:



А. $\text{Pt} \mid \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \parallel \text{Co}^{2+} \mid \text{Co} \mid \text{Pt}$. В. $\text{Co} \mid \text{Co}^{2+} \parallel \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \mid \text{Pt}$.

Б. $\text{Pt} \mid \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$. Г. $\text{Pt} \mid \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}^{3+} \parallel \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \mid \text{Co}^{2+} \mid \text{Pt}$.

Задание №7. ЭДС ГЭ при 298 К равна 1,45 В. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности (γ_{\pm}) ZnSO_4 :



А. 0,351.

В. 0,224.

Б. 0,045.

Г. 0,257.

Задание №8. При 298 К ЭДС цепи, состоящей из насыщенного каломельного электрода (справа) и водородного при $P=1$ атм, равна 0,360 В. Рассчитайте рН раствора в водородном электроде.

А. 4,5.

В. 9,2.

Б. 2,0.

Г. 1,6.

Задание №9. Какая реакция протекает в ГЭ: $\text{I}_2 \mid \text{I}^- \parallel \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \mid \text{Pt}$?

А. $\text{TiI} + \text{I}^- + \text{Ti}^{3+} = \text{I}_2 + 2\text{Ti}^+$.

В. $\text{Ti}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{Ti}^+ + \text{I}_2$.

Б. $2\text{Ti}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{TiI}_3 + \text{Ti}^{3+}$.

Г. $\text{Ti}^+ + \text{I}_2 = \text{Ti}^{3+} + 2\text{I}^-$.

Задание №10. Стандартный водородный электрод соединен с каломельным электродом ($\varphi_{\text{кал}}^0 > 0$) в электрохимическую цепь без переноса. Выберите правильную условную запись схемы ГЭ.

А. $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} +$.

В. $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} \vdots \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} +$.

Б. $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cl}^- \mid \text{HgCl}_2 +$.

Г. $-\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^- \vdots \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt} +$.

ВАРИАНТ 7

Задание №1. Выберите формулу, связывающую среднюю ионную активность a_{\pm} электролита CuBr_2 с активностью этого электролита a .

А. $a_{\pm} = a^{1/3}$.

В. $a_{\pm} = a^3$.

Б. $a_{\pm} = a^2$.

Г. $a_{\pm} = a^{1/2}$.

Задание №2. Удельная электропроводность раствора пропионовой кислоты при концентрации 1 вес. % и температуре 298 К составляет $4,79 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Считая, что плотность раствора равна 1 г/см^3 , рассчитайте pH этого раствора. Данные о предельных подвижностях ионов взять из справочника.

А. 1,24.

В. 2,90.

Б. 7,60.

Г. 3,09.

Задание №3. Запишите уравнение Нернста для электрода II рода, используя обозначения: a_- , a_+ и a соответственно активности аниона, катиона и соли в растворе электролита.

А. $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_-$.

В. $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a$.

Б. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_-$.

Г. $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_+$.

Задание №4. Что называется стандартным потенциалом водородного электрода?

А. Потенциал водородного электрода при концентрации ионов водорода, равной 1, и внешнем давлении, равном 1.

В. Потенциал водородного электрода при 298 К, погруженного в раствор с концентрацией ионов водорода, равной 1 кг-ион/м^3 , и внешнем давлении, равном 1 н/м^2 .

Б. Потенциал водородного электрода при концентрации ионов водорода, равной 1, и при давлении, при котором водород насыщает Pt, равном 1.

Г. Потенциал водородного электрода при 298 К, погруженного в раствор с концентрацией ионов водорода, равной 1, и внешнем давлении, равном 1.

Задание №5. ЭДС гальванического элемента как функция температуры выражается уравнением: $E = a + bT$. Получите уравнения для расчета ΔS , ΔG , ΔH при температуре T.

А. $\Delta S = nFb$; $\Delta G = nF(a+bT)$;
 $\Delta H = nF(a+bT) + nFbT$.

В. $\Delta S = nFb$; $\Delta G = -nF(a+bT)$;
 $\Delta H = -nF(a+bT) + nFbT$.

Б. $\Delta S = nFb$; $\Delta G = -nF(a+bT)$;
 $\Delta H = -nF(a+bT) - nFbT$.

Г. $\Delta S = -nFb$; $\Delta G = nF(a+bT)$;
 $\Delta H = nF(a+bT) - nFbT$.

Задание №6. Запишите химическую реакцию, протекающую в ГЭ, и укажите ее направление:



$$P_{\text{H}_2} = p\text{-p, } p\text{-p}$$

$$1 \text{ атм. } a_{\text{H}^+} = 1$$

Какая реакция окисления или восстановления протекает на правом электроде?

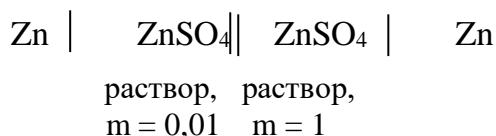
А. $\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+}$, окисление.

В. $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+} = \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$, окисление.

Б. $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+} = \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$,
восстановление.

Г. $\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+}$,
восстановление.

Задание №7. Рассчитайте ЭДС ГЭ при 298 К:



А. 0,00138 В.

Б. 0,05920 В.

В. 0,1184 В.

Г. 0,0309 В.

Задание №8. Рассчитайте рН раствора, если ЭДС ГЭ, составленного из стандартного водородного и хингидронного электродов в данном растворе при температуре 298 К равна 0,521 В.

А. 2,5.

Б. 2,0.

В. 3,0.

Г. 4,7.

Задание №9. Какая реакция протекает в ГЭ: $\text{I}_2 \mid \text{I}^- \parallel \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \mid \text{Pt}$? Рассчитайте при 298 К максимальную полезную работу, на основании значений стандартных потенциалов электродов $\varphi^0_1 = 0,536$ В и $\varphi^0_2 = 1,25$ В.

А. $\text{TiI} + \text{I}^- + \text{Ti}^{3+} = \text{I}_2 + 2\text{Ti}^+$.

Б. $2\text{Ti}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{TiI}_3 + \text{Ti}^{3+}$.

В. $\text{Ti}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{Ti}^+ + \text{I}_2$.

Г. $\text{Ti}^+ + \text{I}_2 = \text{Ti}^{3+} + 2\text{I}^-$.

Задание №10. У какого ГЭ величина ЭДС больше при одной и той же температуре: – $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ +, (E_1) или – $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$ +, (E_2)?

$a_{\pm} = 0,1 \quad a_{\pm} = 1,0$

$a_{\pm} = 0,01 \quad a_{\pm} = 0,1$

А. Однозначный ответ невозможен, т.к. В. $E_1 > E_2$.

не приведены стандартные электродные потенциалы.

Б. $E_1 < E_2$.

Г. $E_1 = E_2$.

ВАРИАНТ 8

Задание №1. Какова связь между удельной электропроводностью ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) и эквивалентной электропроводностью ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$) раствора электролита?

А. $\chi = \frac{\lambda}{V}$.

Б. $\chi = \frac{\lambda}{1000V}$.

В. $\chi = \lambda \cdot V$.

Г. $\chi = \lambda \cdot C \cdot 1000$.

Задание №2. 5 г молочной кислоты растворено в воде объемом 995 мл. Пользуясь справочными данными о константе диссоциации этой кислоты, рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе при 298 К.

А. $4,97 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л.

Б. $0,28 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

В. $1,36 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Г. $2,70 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

Задание №3. Напишите уравнение Нернста для электрода I рода, используя обозначения: a_- , a_+ и a соответственно активности аниона, катиона и соли в растворе электролита.

А. $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_-$.

В. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a$.

Б. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_-$.

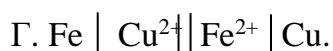
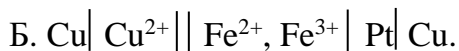
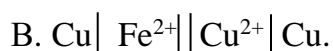
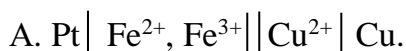
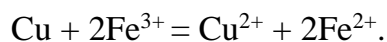
Г. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_+$.

Задание №4. Стандартный электродный потенциал никелевого электрода при 298 К равен -0,25 В. Как будет заряжена положительно или отрицательно поверхность металлического никеля, если его опустить в раствор NiSO_4 ?

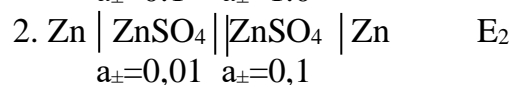
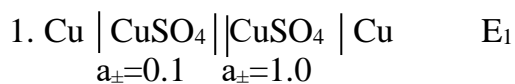
А. Заряд поверхности будет равен нулю. В. Заряд поверхности будет отрицательным, так как стандартный потенциал этого электрода меньше нуля.

Б. Заряд поверхности может быть любым, все зависит от соотношения химических потенциалов металла и ионов этого металла в растворе. Г. Заряд поверхности будет положительным, так как он всегда противоположен по знаку стандартному потенциалу.

Задание №5. Приведите условную запись ГЭ, в котором протекает реакция:



Задание №6. Пренебрегая диффузионным потенциалом, сделайте вывод о том, у какого из следующих двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:

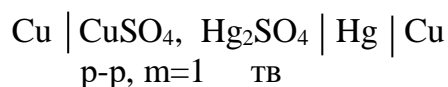


А. Однозначный ответ невозможен, так как не приведены стандартные электродные потенциалы. В. E_1 меньше E_2 .

Б. E_1 больше E_2 .

Г. E_1 равна E_2 .

Задание №7. Рассчитайте ЭДС ГЭ без переноса:



А. 0,278 В.

В. 0,359 В.

Б. 0,337 В.

Г. 0,615 В.

Задание №8. Температурный коэффициент ЭДС обратимого ГЭ с одноэлектронным переходом равен $-0,0004$ В/град. Определите, выделяется или поглощается тепло при работе этого элемента и чему равно это тепло при 300 К.

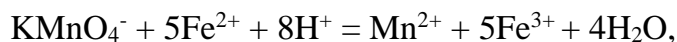
А. Поглощается 9710 Дж.

В. Выделяется 16100 Дж.

Б. Поглощается 5640 Дж.

Г. Выделяется 11550 Дж.

Задание №9. Пользуясь справочными данными, рассчитайте константу равновесия реакции:



протекающей в ГЭ при 298 К.

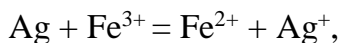
А. $4 \cdot 10^{13}$.

В. $5 \cdot 10^{-64}$.

Б. $4 \cdot 10^{-13}$.

Г. $4 \cdot 10^{62}$.

Задание №10. Осуществима ли при 298 К в водном растворе реакция:



если $a_{\text{Ag}^+}=1$, $a_{\text{Fe}^{3+}}=0,1$, $a_{\text{Fe}^{2+}}=0,01$? Чему равна константа равновесия этой реакции?

А. Да, $1,52$.

В. Нет, $1,52$.

Б. Да, $0,335$.

Г. Нет, $0,335$.

ВАРИАНТ 9

Задание №1. Меняется ли и как эквивалентная электропроводность при увеличении концентрации раствора?

А. Растет.

В. Не зависит.

Б. Растет, затем, пройдя через максимум, падает.

Г. Падает.

Задание №2. Рассчитайте эквивалентную электропроводность $0,05$ н. раствора бензойной кислоты при 298 К, если константа диссоциации этой кислоты при этой температуре равна $6,14 \cdot 10^{-5}$. Эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении определите по справочным данным.

А. $100,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

В. $13,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Б. $1,34 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Г. $50,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Задание №3. Каково должно быть соотношение химических потенциалов ионов в металле и ионов в растворе, для того чтобы металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого металла, заряжался положительно?

А. Химический потенциал ионов в металле должен быть больше химического потенциала ионов этого металла в растворе.

В. Металл всегда будет заряжен отрицательно.

Б. Должно быть равенство химических потенциалов ионов в металле и в растворе.

Г. Химический потенциал ионов в металле должен быть меньше химического потенциала ионов этого металла в растворе.

Задание №4. Какая реакция окисления или восстановления протекает на отрицательном электроде ГЭ?

- | | |
|---|--|
| А. Реакция окисления. | В. Реакция восстановления. |
| Б. Реакция окисления или восстановления все зависит от второго электрода. | Г. Окислительно-восстановительная реакция. |

Задание №5. Влияет ли и как присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода I рода в растворе умеренной концентрации?

- | | |
|---|--|
| А. Не влияет. Потенциал зависит только от концентрации потенциалопределяющих ионов. | В. Чем больше ионная сила раствора, тем более положительным будет потенциал электрода I рода. |
| Б. Чем больше ионная сила раствора, тем более отрицательным будет потенциал электрода I рода. | Г. Потенциал будет уменьшаться, если будет уменьшаться концентрация потенциалопределяющих ионов. |

Задание №6. В каком из следующих растворов HCl при 298 К потенциал хлорсеребряного электрода будет больше: в сантимольальном, децимольальном, моляльном или насыщенном?

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| А. В насыщенном. | В. В децимольальном. |
| Б. В сантимольальном. | Г. В моляльном. |

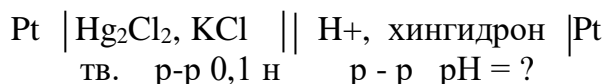
Задание №7. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуэлемента: Ag | AgJ, KCl при 286 К, если при этой температуре ПР AgJ равно $0,32 \cdot 10^{-16}$, а стандартный потенциал серебряного электрода равен 0,944 В.

- | | |
|-------------|------------|
| А. 0,008 В. | В. 0,15 В. |
| Б. -0,72 В. | Г. 0,35 В. |

Задание №8. Температурный коэффициент ЭДС ГЭ с одноэлектронным переходом равен нулю. Каково изменение энтальпии для реакции, протекающей в этом элементе, если ЭДС равна 1,1 В?

- | | |
|--------------|--------------|
| А. -197 кДж. | В. 63.4 кДж. |
| Б. -106 кДж. | Г. 91.2 кДж. |

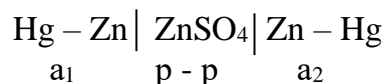
Задание №9. Рассчитайте pH раствора, если при 298 К ЭДС ГЭ



равна 0,15 В. Значения потенциалов хингидронного и каломельного электродов взять из справочника.

- | | |
|----------|----------|
| А. 3,60. | В. 7,20. |
| Б. 4,15. | Г. 8,30. |

Задание №10. Рассчитайте при 298 ЭДС ГЭ амальгамного элемента:



при следующих значениях активностей цинка в амальгаме: $a_1 = 0,003$, $a_2 = 0,0001$

А. 0,044 В.

В. 0,008 В.

Б. 0,550 В.

Г. 0,090 В.

ВАРИАНТ 10

Задание №1. Как зависит среднеионный коэффициент активности от концентрации электролита в широком диапазоне концентраций?

А. С ростом концентрации коэффициент активности падает.

В. С ростом концентрации коэффициент активности растет.

Б. По мере роста концентрации коэффициент активности падает, проходит через минимум, а затем начинает возрастать, превышая единицу для сильно концентрированных растворов.

Г. По мере роста концентрации коэффициент активности растет, проходит через максимум, а затем начинает падать, принимая значение меньше единицы для сильно концентрированных растворов.

Задание №2. Удельная электропроводность раствора гидроокиси аммония при концентрации 0,0109 г-экв/л и температуре 298 К равна $1,22 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность и рН раствора. Данные о подвижности ионов возьмите из справочника.

А. $11,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; 10,7.

В. $110 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; 10,7.

Б. $11,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; 3,3.

Г. $110 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; 3,3.

Задание №3. Каково соотношение между химическими потенциалами ионов в металле и в растворе, если металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого металла, заряжается отрицательно?

А. Металл будет всегда заряжаться отрицательно, независимо от соотношения между химическими потенциалами.

В. Химический потенциал металла равен химическому потенциалу ионов этого металла в растворе.

Б. Химический потенциал металла меньше, чем химический потенциал ионов этого металла в растворе.

Г. Химический потенциал металла больше, чем химический потенциал ионов этого металла в растворе.

Задание №4. Напишите уравнение Нернста для хлорного электрода при малых давлениях хлора.

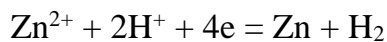
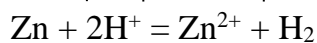
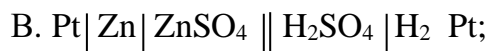
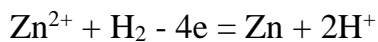
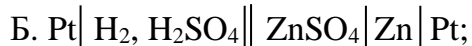
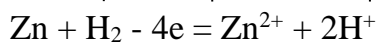
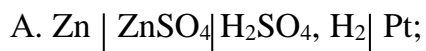
А. $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$.

В. $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \left(\ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{1}{2} \ln P_{\text{Cl}_2} \right)$.

Б. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$.

Г. $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \left(\ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{1}{2} \ln P_{\text{Cl}_2} \right)$.

Задание №5. При 298 К имеются стандартный водородный электрод и цинковый электрод, помещенный в раствор ZnSO_4 . Составьте ГЭ из этих электродов и напишите уравнение реакции, протекающей в этом ГЭ, укажите ее направление.



Задание №6. Каким образом сказывается присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциале электрода II рода в растворе умеренной концентрации?

А. Чем больше ионная сила, тем более положительным будет потенциал электрода II рода.

Б. Увеличивает потенциал, если при добавлении посторонних ионов будет уменьшаться концентрация потенциал-образующих ионов, например, в результате связывания их в комплекс.

В. Чем больше ионная сила, тем более отрицательным будет потенциал электрода II рода.

Г. Присутствие посторонних ионов не сказывается на потенциале, так как его величина зависит только от концентрации потенциалопределяющих ионов.

Задание №7. Рассчитайте константу равновесия реакции: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \frac{1}{2}\text{J}_{2\text{тв}} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{J}^-$, протекающей в обратимом ГЭ при 298 К.

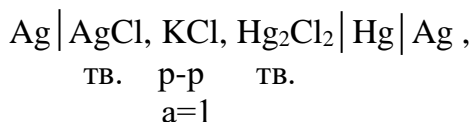
А. 10^5 .

Б. 10^3 .

В. 10^4 .

Г. 10^6 .

Задание №8. Рассчитайте второй температурный коэффициент стандартной ЭДС (d^2E_0/dT^2) в В/град² при 298 К следующего элемента:



если при этой температуре атомные теплоемкости Ag (тв.) и Hg (ж) равны 25,48 и 27,82 Дж/(г·атом·град), а молярные теплоемкости AgCl (тв.) и Hg₂Cl₂ (тв.) равны соответственно 50,78 и 101,67 Дж/(моль·град).

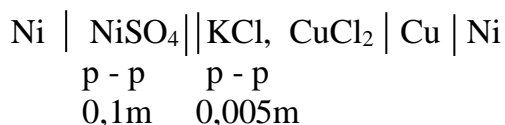
А. $1 \cdot 10^{-8}$ В/град².

Б. $5 \cdot 10^{-9}$ В/град².

В. $9 \cdot 10^{-8}$ В/град².

Г. $8 \cdot 10^{-7}$ В/град².

Задание №9. Рассчитайте ЭДС ГЭ при 298 К:



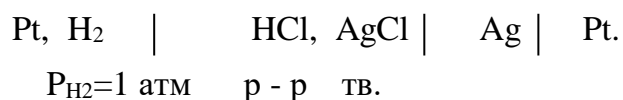
А. 0,579 В.

Б. 0,029 В.

В. 0,460 В.

Г. 0,194 В.

Задание №10. Рассчитайте активность HCl и среднюю ионную активность HCl в водном растворе, если ЭДС при 298 К нижеприведенной цепи равно 0,458 В:



А. $a_{\text{HCl}} = 10^{-8}$; $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-4}$.

В. $a_{\text{HCl}} = 10^{-4}$; $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-4}$.

Б. $a_{\text{HCl}} = 10^{-6}$; $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-3}$.

Г. $a_{\text{HCl}} = 10^{-4}$; $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-2}$.

6. ОЦЕНКА ОТВЕТОВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТ-ЗАДАНИЙ С УЧЕТОМ ИХ СЛОЖНОСТИ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Номер пункта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число очков	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3

Всего – 25 очков – 100 баллов – "отлично", 20 очков – 80 баллов – "хорошо", 15 очков – 60 баллов – "удовлетворительно"

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭДС

Номер пункта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число очков	1	3	2	3	2	3	3	3	2	3

Всего – 25 очков – 100 баллов – "отлично", 20 очков – 80 баллов – "хорошо", 15 очков – 60 баллов – "удовлетворительно"



7. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

I и II начало термодинамики

Задача 1. Показать, что для конечного изменения состояния 1 моль идеального газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры, а связь между давлением, объемом и температурой выражается уравнением Менделеева-Клайперона, уравнение для расчета изменения теплоты будет иметь вид: $\delta Q = C_v dT + RT d \ln V$.

Задача 2. 100 г азота находятся при 0 °С и относительном давлении, равном 1. Рассчитать значения теплоты, изменения внутренней энергии и работы при:

- изотермическом расширении до объема 200 л;
- изохорном увеличении давления до $P = 1,5$;
- изобарном расширении до двукратного объема. Принять, что $C_p = 6,96$ и $C_p - C_v = R$.

Задача 3. В сосуде емкостью 1 л находится насыщенный водяной пар при давлении 30 кгс/см³, его удельный объем равен 0,06812 м³/кг. Какое количество теплоты следует отвести, чтобы добиться конденсации водяного пара, содержащегося в сосуде? Объемом жидкости пренебречь.

Задача 4. Какое количество теплоты надо отвести при сжатии 1 кг водяного пара от $P_1=10$ до $P_2=50$ кгс/см³, чтобы обеспечить изотермичность процесса, если $t = 350$ °С? При расчете использовать данные:

P, кгс/см ³	10	20	30	40	50
V, м ³ /кг	0,2879	0,1412	0,09239	0,06782	0,05310
H ^T , ккал/кг	753,5				732,0

Задача 5. Найти теоретическую температуру горения окиси углерода с теоретически необходимым количеством воздуха, если начальная температура равна 25 °С, $P=1$, а зависимость C_p от T для двуокиси углерода и азота в интервале 298÷2500 К с точностью около 1 % выражается уравнением:

$$(C_p)_{CO_2} = 10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} T - (2,04 \cdot 10^3)/T; (C_p)_{N_2} = 6,66 + 1,02 \cdot 10^{-3} T.$$

Стандартные теплоты образования CO и CO₂ соответствуют -26,416 и -94,152 ккал/моль. Принять, что воздух состоит из 79 об. % азота и 21 об. % кислорода, диссоциацией двуокиси углерода пренебречь.



Задача 6. Мольная теплоемкость бромистого калия в интервале температур 293÷923 выражается уравнением:

$$(C_p)_{KBr} = 11,56 + 3,32 \cdot 10^{-3} T.$$

Найти изменение энтропии 1 моль KBr при обратимом нагревании его от $T_1 = 298$ до $T_2 = 500$.

Задача 7. В одном сосуде одинаковой емкости (по 30 л каждый) находится 28 г азота и 32 г кислорода. В обоих сосудах давление и температура одинаковые. Найти изменение энтропии при диффузии, возникающей в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Считать, что кислород и азот являются идеальными газами.

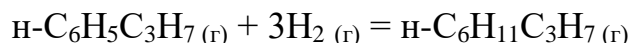
Задача 8. При $t = -5$ °C давление насыщенного пара над кристаллическим бензолом равно 17,1 мм, а над переохлажденным жидким бензолом 19,8 мм. Найти изменение изобарного потенциала в процессе отвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре. Считать пары бензола идеальным газом.

Задача 9. Найти Q , A , ΔU , ΔS , ΔH , ΔG в процессе обратимого парообразования 1 моль воды при $P = 0,15$ кгс/см³. Для расчета использовать следующие данные: $t_{кип} = 53,6$ °C, $V_g = 10,21$ м³/кг, $V_{ж} = 0,001037$ м³/кг, $\Delta H_{пар} = 567,0$ ккал/кг.

Задача 10. Показать, что для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P = -S - R, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_T = -V.$$

Задача 11. Стандартны теплоты образования газообразных пропиленбензола и пропиленциклогексана соответственно равны 1870 и -46220 кал/моль, а стандартные изобарные потенциалы соответственно равны 32810 и 11330 кал/моль. Найти $\lg K_p$ реакции гидрирования:

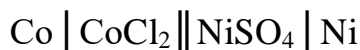


при $t = 287$ °C. Сравнить полученный результат с опытным значением, которое равно - 0,955.

Электрохимия

Задача 12. Определите pH раствора, находящегося в хингидронном электроде, если при 298 К у ГЭ, состоящего из хингидронного и хлорталлиевого электродов, ЭДС равна 1 В. Составьте схему элемента, запишите реакции на электродах и в цепи. $\varphi_{хг}^0 = 0,699$, $\varphi_{хт} = -0,570$ В.

Задача 13. Для цепи, отвечающей записи

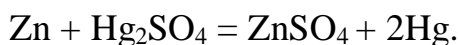


$m(\text{CoCl}_2)=0,1$ м и $\gamma_{\pm}(\text{CoCl}_2)=0,522$ при 298 К значение $E=0$. Запишите реакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию в цепи, определите среднюю ионную активность раствора NiSO_4 .

Задача 14. На основании первого приближения закона Дебая-Хюккеля рассчитайте ионную силу и моляльность раствора K_2SO_4 , если его средний ионный коэффициент активности равен 0,566.

Задача 15. Вычислите стандартную ЭДС ГЭ: $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$, если потенциалы соответственно равны $\varphi^0_1=0,337$ В, а $\varphi^0_2=0,615$ В. Определите полезную работу, совершаемую при протекании реакции в элементе, и константу равновесия реакции K_a .

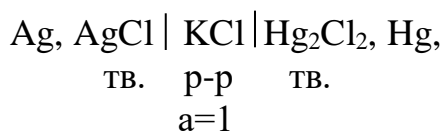
Задача 16. Приведите схематическую запись ГЭ, в котором протекает реакция:



Рассчитайте изменение энтропии в данной реакции, если ЭДС от температуры зависит следующим образом:

$$E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3}(T-298).$$

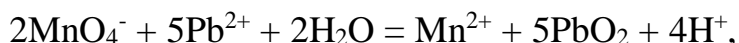
Задача 17. Рассчитайте второй температурный коэффициент стандартной ЭДС (d^2E_0/dT^2) в В/град² при 298 К ГЭ:



если при этой температуре атомные теплоемкости Ag (тв.) и Hg (ж) соответственно равны 25,48 и 27,82 Дж/(г·атом·град), а молярные теплоемкости AgCl (тв.) и Hg_2Cl_2 (тв.) соответственно - 50,78 и 101,67 Дж/(моль·град).

Задача 18. Какая реакция протекает в ГЭ: $\text{I}_2 \mid \text{I}^- \parallel \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \mid \text{Pt}$? Рассчитайте при 298 К максимальную полезную работу на основании значений стандартных потенциалов электродов $\varphi^0_1 = 0,536$ В и $\varphi^0_2 = 1,25$ В.

Задача 19. Рассчитайте изменение энергии Гиббса и энтропии для реакции при 298 К:



если для элемента, в котором она протекает, " dE^0/dT " = $2 \cdot 10^{-4}$ В/град.

Задача 20. Используя справочные данные о ПР AgCl , рассчитайте растворимость этой соли в водном растворе HCl с концентрацией 0,03 м при 298 К. При расчете воспользуйтесь предельным законом разведения Дебая-Хюккеля.

Задача 21. ЭДС элемента: $\text{Cd}, \text{CdCl}_2 \mid \text{KCl} \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$

при 298 К равна 0,675 В, а ее температурный коэффициент $-6,5 \cdot 10^{-4}$ В/град. Запишите уравнение реакций и рассчитайте значения ΔS , ΔH , ΔG .

8. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ И ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. Основные понятия химической термодинамики. Термодинамическая система и термодинамический процесс. Открытая, закрытая и изолированная системы. Необратимые и обратимые процессы. Термодинамические характеристики процессов : внутренняя энергия и энтальпия, теплота и работа. Функции состояния системы и функции процесса.
2. Первый закон термодинамики. Формулировки, математическое выражение. Взаимосвязь теплоты, работы, внутренней энергии для различных режимов проведения процесса. Изобарический, изотермический, изохорический процессы. Тепловой эффект химической реакции.
3. Закон Гесса. I и II следствия из закона Гесса. Теплоты образования и теплоты сгорания веществ, их стандартные значения. Простые вещества.
4. Применение закона Гесса для термодинамических расчетов тепловых эффектов различных физико-химических процессов.
5. Теплоемкость. Способы ее выражения. Средняя и истинная теплоемкость, c_p и c_v . Зависимость теплоемкости индивидуальных веществ от температуры. Температурные ряды теплоемкости.
6. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа и его анализ. Расчет тепловых эффектов при различных температурах с использованием температурных рядов теплоемкости, средних теплоемкостей, высокотемпературных составляющих энтальпии.
7. Второй закон термодинамики. Понятие квазистатического и неквазистатического, самопроизвольного и несамопроизвольного процессов. Формулировки второго закона и его значение в химии.
8. Математическое выражение второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Энтропия. Свойства энтропии как функции состояния.
9. Расчет изменения энтропии в изотермических и неізотермических процессах. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии.
10. Объединенное выражение I и II законов термодинамики и его анализ.
11. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии направленности процессов и равновесия. Условия равновесия. Понятие о характеристических функциях.
12. Энергия Гиббса для систем с переменным числом частиц. Приложение второго закона термодинамики к химическим процессам.
13. Основы теории парциальных мольных величин. Химический потенциал как парциальная мольная энергия Гиббса в многокомпонентной системе. Расчет химического потенциала компонентов газовых и жидких растворов. Выражение условия равновесия через химический потенциал.

14. Термодинамический закон действующих масс. Термодинамическое обоснование выражения для стандартной константы равновесия гомофазной реакции. Закон действующих масс для гетерофазных систем.
15. Рациональные константы равновесия химических реакций. K_p , K_c , K_x , их связь с термодинамической константой равновесия K^0 .
16. Расчет равновесной степени превращения и состава реакционной смеси в гомо- и гетерофазных химических реакциях. Влияние внешних условий на равновесную степень превращения.
17. Уравнение изотермы химической реакции, его анализ и практическое использование. Уравнение нормального химического средства.
18. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары химической реакции и его анализ. Приближенное интегрирование уравнения изобары.
19. Расчет изменений энергии Гиббса и термодинамических констант равновесия химических реакций по уравнению Темкина-Шварцмана и по приведенным термодинамическим потенциалам.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

20. Дайте понятие удельной и эквивалентной электрической проводимости.
21. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации растворов.
22. Каким образом зависит молярная электрическая проводимость от концентрации для растворов сильных и слабых электролитов?
23. Механизм возникновения скачка потенциалов на границе металл-раствор. Электродный потенциал. Уравнение Нернста и его анализ.
24. Гальванический элемент как термодинамическая система. ЭДС гальванического элемента и методы ее расчета.
25. Термодинамика гальванического элемента. Расчет теплоты, работы и изменения энтропии протекающей в элементе реакции по ЭДС гальванического элемента.
26. Типы гальванических элементов. Гальванические элементы с переносом и без переноса. Концентрационные цепи. Расчет ЭДС различных типов гальванических элементов.
27. Типы электродов гальванических элементов. Электроды I и II рода, газовые, окислительно-восстановительные электроды. Реакции на электродах и расчет потенциалов электродов гальванических элементов.
28. Теоретические основы потенциометрии. Определение потенциалов электродов, pH растворов, произведения растворимости труднорастворимых соединений, коэффициентов активности электролитов потенциометрическим методом.

29. Какие электроды используются в качестве индикаторных для измерения рН растворов? Укажите их достоинства и недостатки.
30. Поясните термин: средняя ионная активность электролита α_{\pm} . Напишите уравнение, связывающее α_{\pm} , γ_{\pm} и m_{\pm} . Вычислите α_{\pm} CuCl_2 в 0,01 моляльном водном растворе.
31. Какие электроды следует использовать в качестве индикаторных при определении рН в щелочных средах?
32. Какую систему называют гальваническим элементом?
33. Какой элемент называют концентрационным? Приведите примеры. Поясните различие между химическим и концентрационным гальваническими элементами.
34. Поясните устройство, достоинства и недостатки стеклянного электрода, используемого для измерения рН раствора.
35. Какие электролиты используют в качестве солевого мостика для снижения диффузионного потенциала? Почему?
36. Поясните, по какому признаку электрохимические цепи делятся на цепи с переносом и без переноса ионов.
37. Укажите причины возникновения диффузионного потенциала. Можно ли его снизить и как?
38. Поясните сущность компенсационного метода измерения ЭДС и устройство нормального элемента Вестона.



Библиографический список

1. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М.Пономаревой. – Л.: Химия., 1983. – 232 с.
2. Физическая химия : в 2 ч. / под ред. К.С.Краснова. – М.: Высш.шк., 2001. Ч.1. – 512 с., Ч.2. – 320с.
3. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1988. – 480с.
4. Физическая химия / под ред. К.С.Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. Ч.1. – 512 с., Ч.2. – 319с.
5. Практикум по физической химии / под ред. В.В.Буданова, Н.К.Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352с.
6. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М.: Высш. шк., 1991. – 527с.; 1983. – 456с.
7. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. – М.: Химия, 2012. – 840с.
8. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Либроком, 2012. – 583с.
9. Карапетьянц, М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике / М.Х. Карапетьянц. – М.: Либроком, 2012. – 304с.
10. Буданов, В.В. Химическая термодинамика / В.В. Буданов, А.И. Максимов. – М.: Академкнига, 2007. – 312с.
11. Чоркендорф, И. / Современный катализ и химическая кинетика /И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 504с.
12. Контрольные задания по физической химии / под редакцией С.Ф. Белевского. – М.: МГУ, 1978. – 85с.
13. Методические указания для программированного опроса студентов при прохождении лабораторного практикума по курсу «Физическая химия» / сост. М.П. Немцева, М.В. Лукин, Е.А. Чижова / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново : ИГХТУ, 2013. – 106с.



ПРИЛОЖЕНИЕ

Справочные данные для проведения практических расчетов

Таблица 1

Вещество	$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S_f^\circ(298)$, Дж/(мольК)	$c_p^\circ(298)$, Дж/(мольК)	Коэффициенты температурного ряда теплоемкости для расчета $c_p(T)$, Дж/(моль · К):			
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
O ₂	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	-
H ₂	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	-
Cl ₂	0	222,98	33,93	37,03	0,67	-0,50	-
N ₂	0	191,50	29,12	27,88	4,27	-	-
F ₂	0	202,67	31,30	34,56	2,51	-3,51	-
Br ₂	0	152,21	75,69	75,69	-	-	-
S ₂	128,37	228,03	32,51	36,11	1,09	-3,51	-
CH ₄	-74,85	186,27	35,71	14,32	74,66	-	-17,4
CH ₃ OH	-201,20	239,76	44,13	15,28	105,2	-	-31,0
HCl	-92,31	186,79	29,14	26,53	4,60	1,09	-
CO	-110,54	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	-
H ₂ O	-241,84	188,72	33,61	30,00	10,71	-	-
NO	91,26	210,64	29,86	29,58	3,85	0,33	-
NO ₂	34,19	240,06	36,66	41,16	11,33	-0,59	-
SO ₂	-296,90	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,02	-
SO ₃	-395,85	256,69	50,09	64,98	11,75	-7,70	-
CH ₂ O	-115,90	218,78	35,39	18,82	58,38	-16,4	-15,6
CS ₂	116,70	237,77	37,11	52,09	6,69	-	-
CO ₂	-393,52	213,66	45,48	44,14	9,04	-7,53	-
H ₂ S	-20,60	205,70	33,44	29,37	15,40	-8,54	-
N ₂ O ₄	11,11	304,35	79,16	83,89	39,75	-	-
CH ₃ COOH	-434,88	282,50	66,50	14,82	196,7	-14,9	-77,7
NH ₃	-46,19	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	-
HBr	-36,98	198,58	29,14	26,15	5,86	1,09	-
	-45,94	192,66**	35,16	29,80	25,48	-1,67	-

Таблица 2

Величины M_n для расчетов изменений энергии Гиббса и констант равновесия химических реакций по методу Темкина – Шварцмана

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_2 \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783

(По данным [1], табл.44, стр.72-89, табл.45, стр.92, табл.50, стр.102-107).

Таблица 3

Высокотемпературные составляющие энтальпии газообразных веществ

Вещество	[H°(T) - H°(298)] кДж/моль при T К				
	400	500	600	800	1000
O ₂	3,029	6,088	9,247	15,841	22,707
H ₂	2,958	5,888	8,811	14,703	20,702
Cl ₂	3,535	7,104	10,740	18,121	25,585
N ₂	2,971	5,912	8,891	15,076	21,454
F ₂	3,280	6,657	10,138	17,322	24,690
Br ₂	3,711	7,401	11,117	18,598	26,125
HCl	2,971	5,891	8,837	14,837	21,046
CO	2,975	5,929	8,941	15,175	21,686
H ₂ O	3,452	6,912	10,498	17,991	25,978
NO	3,042	6,058	9,146	15,548	22,230
NO ₂	3,929	8,100	12,556	22,138	32,342
SO ₂	4,251	8,757	13,544	23,719	34,392
SO ₃	5,531	11,581	18,108	32,162	47,062
CO ₂	4,002	8,314	12,916	22,818	33,405
CS ₂	4,845	9,937	15,267	26,426	38,016
H ₂ S	3,552	7,188	10,996	19,142	27,978
N ₂ O ₄	8,464	17,769	27,845	49,668	72,982
NH ₃	3,778	7,811	12,171	21,820	32,288
HBr	2,971	5,904	8,870	14,958	21,297
CCl ₄	8,996	18,493	28,409	48,995	70,166
C ₂ H ₂	4,841	10,042	15,841	28,242	41,886
CHCl ₃	7,196	14,979	23,305	41,087	59,831
CH ₃ COCH ₃	8,535	18,577	30,125	57,112	88,199
C ₂ H ₅ OH	7,489	16,318	26,485	49,999	76,902
CH ₄	3,862	8,242	13,134	24,677	38,183

Таблица 4

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

№ п/п	Схема электрода	Реакция на электроде	ϕ^0 , В
1	2	3	4
Электроды первого рода			
1	Ag Ag⁺	Ag⁺ + e⁻ ⇌ Ag	0,799
2	Cu Cu²⁺	Cu²⁺ + 2e⁻ ⇌ Cu	0,337
3	Fe Fe³⁺	Fe³⁺ + 3e⁻ ⇌ Fe	-0,036
4	Pb Pb²⁺	Pb²⁺ + 2e⁻ ⇌ Pb	-0,126
5	Sn Sn²⁺	Sn²⁺ + 2e⁻ ⇌ Sn	-0,136
6	Ni Ni²⁺	Ni²⁺ + 2e⁻ ⇌ Ni	-0,250
7	Co Co²⁺	Co²⁺ + 2e⁻ ⇌ Co	-0,277
8	Cd Cd²⁺	Cd²⁺ + 2e⁻ ⇌ Cd	-0,403
9	Fe Fe²⁺	Fe²⁺ + 2e⁻ ⇌ Fe	-0,440
10	Zn Zn²⁺	Zn²⁺ + 2e⁻ ⇌ Zn	-0,763
11	Al Al³⁺	Al³⁺ + 3e⁻ ⇌ Al	-1,662
12	Li Li⁺	Li⁺ + e⁻ ⇌ Li	-3,045
Электроды второго рода			
13	Hg, Hg₂SO₄ SO₄²⁻	Hg₂SO₄ + 2e⁻ ⇌ 2Hg + SO₄²⁻	0,615
14	Ag, Ag₂CrO₄ CrO₄²⁻	Ag₂CrO₄ + 2e⁻ ⇌ 2Ag + CrO₄²⁻	0,464
15	Hg, Hg₂Cl₂ Cl⁻	Hg₂Cl₂ + 2e⁻ ⇌ 2Hg + 2Cl⁻	0,268
16	Ag, AgCl Cl⁻	AgCl + e⁻ ⇌ Ag + Cl⁻	0,222
17	Hg, HgO OH⁻	HgO + H₂O + 2e⁻ ⇌ Hg + 2OH⁻	0,098
18	Ag, AgBr Br⁻	AgBr + e⁻ ⇌ Ag + Br⁻	0,071
19	Ag, AgI I⁻	AgI + e⁻ ⇌ Ag + I⁻	-0,152
20	Tl, TlCl Cl⁻	TlCl + e⁻ ⇌ Tl + Cl⁻	-0,557
21	Fe, Fe(OH)₂ OH⁻	Fe(OH)₂ + 2e⁻ ⇌ Fe + 2OH⁻	-0,890
Газовые электроды			
22	Pt, Cl₂ Cl⁻	1 / 2Cl₂ + e⁻ ⇌ Cl⁻	1,360
23	Pt, O₂ OH⁻	1 / 2O₂ + H₂O + 2e⁻ ⇌ 2OH⁻	0,401
24	Pt, H₂ H⁺	H⁺ + e⁻ ⇌ 1 / 2H₂	0,000

Окислительно-восстановительные электроды			
1	2	3	4
25	Pt Co³⁺, Co²⁺	Co³⁺ + e⁻ ⇌ Co²⁺	1,810
26	Pt MnO₄⁻, MnO₂, H⁺	MnO₄⁻ + 4H⁺ + 3e⁻ ⇌ MnO₂ + 2H₂O	1,695
27	Pt MnO₄⁻, Mn²⁺, H⁺	MnO₄⁻ + 8H⁺ + 5e⁻ ⇌ Mn²⁺ + 4H₂O	1,510
28	Pt Ti³⁺, Ti⁺	Ti³⁺ + 2e⁻ ⇌ Ti⁺	1,250
29	Pt MnO₂, Mn²⁺, H⁺	MnO₂ + 4H⁺ + 2e⁻ ⇌ Mn²⁺ + 2H₂O	1,230
30	Pt Fe³⁺, Fe²⁺	Fe³⁺ + e⁻ ⇌ Fe²⁺	0,771
31	Pt Cu²⁺, Cu⁺	Cu²⁺ + e⁻ ⇌ Cu⁺	0,153

(По данным [1], табл.79, стр.143-147).

Учебное издание

Лефедова Ольга Валентиновна

Романенко Юрий Евгеньевич

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебно-методическое пособие
для аспирантов

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 03.02.2016. Формат

60 × 84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 2.79. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

153 000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7

The background of the book cover is a collage of various images. In the top left, there is a round wall clock with a black frame and white face. Below it, a computer monitor displays a data table. At the bottom left, a stack of old, leather-bound books is visible, with one book lying flat in front of them. A faint world map is also visible in the background.

О.В. Лефедова

Статистическая термодинамика

Иваново
2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Лефедова

Статистическая термодинамика

Учебно-методическое
пособие
для аспирантов

Иваново 2016

О.В. Лефедова

Статистическая термодинамика : Учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2016. - 72 с.

Необходимость написания данного пособия связана с вступлением в силу ФГОС РФ для учащихся третьей ступени высшего профессионального образования (аспирантов) и ограниченностью числа учебных пособий по дисциплинам, оговоренным учебным планом их подготовки.

Учебно-методическое пособие включает раздел, посвященный положениям статистической термодинамики", содержит теоретическую часть, необходимую для проведения расчетов, уравнения и формулы, включает задачи для самостоятельного решения и разбора с группой при проведении практических занятий, а также тест-задания для проверки знаний по разделу "Статистическая термодинамика". Отдельные задачи заимствованы из различных задачников и учебников. В пособии приведен перечень заданий для выполнения самостоятельных творческих работ, способствующих расширению кругозора, формированию собственного отношения к науке и окружающему миру.

При написании пособия использованы материалы учебников, изданных в последнее время: проф. А.В. Вишнякова, проф. Н.Ф. Кизима "Физическая химия", проф. М.Х. Карапетянца "Химическая термодинамика", проф. В.В. Буданова, проф. А.И.Максимова "Химическая термодинамика","Физическая химия" под редакцией К.С. Краснова, частично включены материалы учебных пособий преподавателей кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ.

Предназначено для самостоятельной работы аспирантов, желающих систематизировать свои знания в области статистической термодинамики и может быть рекомендовано для проведения практических занятий со студентами, обучающимися по направлению 04.03.01 – Химия.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор В.В. Рыбкин (Иван. гос. хим.-технол. ун-т)

доктор химических наук, профессор М.В. Ключев (Иван. гос. ун-т)

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

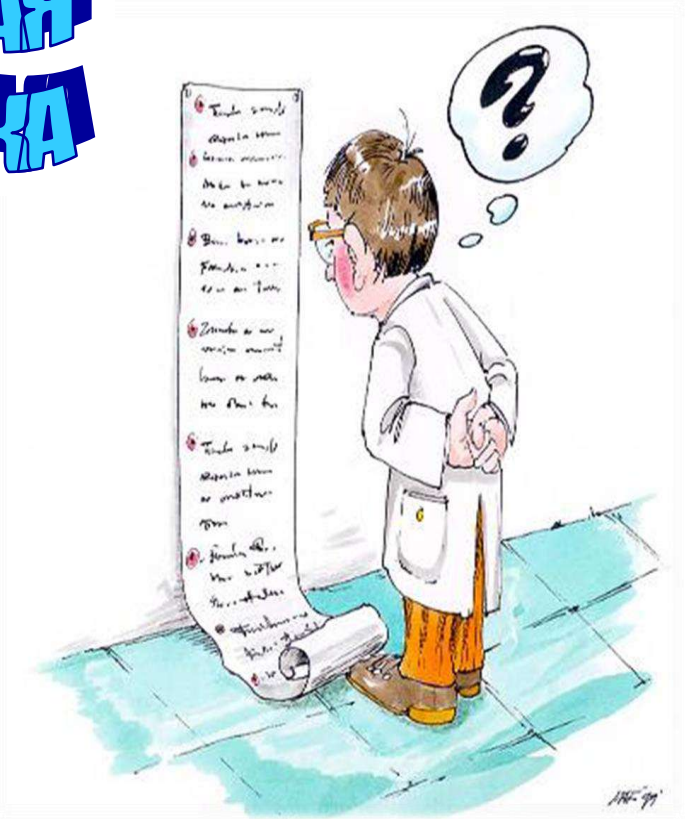
1. ВВЕДЕНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

**Макро– и микроскопическое
состояния системы.**

Особенностью систем, построенных из большого числа частиц, имеющих большое число степеней свободы, в отличие от классической механики, является отсутствие возможности задачи начальных условий – значений координат и скоростей частиц в начальный момент времени. Это связано с тем, что для таких систем число начальных условий будет чрезвычайно велико, и их нельзя определить экспериментально. Если начальные условия не заданы, то интегрирование уравнений движения невозможно. С другой стороны, законы статистической механики применимы для систем с большим числом частиц, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Возникшая таким образом наука получила название *статистической термодинамики*.

Статистическая термодинамика, возникшая на основе кинетической теории вещества, позволяет непосредственно из свойств молекул, полученных с помощью спектроскопических исследований, найти абсолютные значения термодинамических свойств и рассчитать равновесие, не прибегая к трудоемким и дорогостоящим калориметрическим определениям при низких температурах. При этом в большинстве случаев результаты получаются более точными, чем при использовании третьего закона термодинамики. Статистическая термодинамика дает возможность найти статистическое толкование таких термодинамических величин, как температура, энтропия и др.

Статистическая термодинамика является частью *статистической физики*, другой ее, но менее разработанной составной частью, является *статистическая кинетика*, изучающей скорости процессов во времени для систем с большим числом частиц, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия. В классической или феноменологической



термодинамике состояние системы описывается с помощью небольшого числа параметров, которые могут быть непосредственно измерены.

По определению система находится в состоянии устойчивого термодинамического равновесия, если после устранения произвольных небольших изменений внешних условий система **самопроизвольно** возвращается в первоначальное состояние равновесия.

Макроскопическое состояние системы, находящейся в условиях термодинамического равновесия, может быть описано значениями внешних параметров $a_1, a_2, a_3 \dots$ и температурой окружающей среды или значениями параметров $a_1, a_2, a_3 \dots$ и внутренней энергией системы E . Так, например, состояние газа, состоящего из одинаковых молекул, с макроскопической точки зрения может быть задано температурой и объемом или энергией и объемом, где объем и температура являются внешними параметрами. Для систем, построенных из молекул разного рода, макроскопическое состояние системы может быть дополнительно описано концентрациями компонентов.

Макроскопическое описание не рассматривает молекулярное строение системы. Реальное существование молекул, из которых построены макросистемы, делает возможным применять наряду с макроскопическим, микроскопическое описание. Результаты, хорошо оправдывающиеся на опыте, получаются при применении квантовой механики.

1.1. Микроскопическое описание состояния с использованием положений классической механики

Микросостояние 1 моля идеального двухатомного газа, молекула которого имеет $r = 5$ степеней свободы (если не учитывать колебательное движение ядер), описывается совокупностью $5N_A$ обобщенных координат и $5N_A$ обобщенных импульсов, где N_A – постоянная Авогадро. Если система состоит из нескольких видов частиц, например N_1 частиц с r_1 степенями свободы, N_2 частиц с r_2 степенями свободы, то для описания микросостояния системы нужно задать $l = N_1 r_1 + N_2 r_2$ обобщенных координат и столько же обобщенных импульсов.

Микросостояние системы удобно изображать точкой в $2l$ -мерном Евклидовом пространстве, построив $2l$ осей и откладывая на них значения координат и импульсов. Это пространство называется **фазовым пространством**, а точка, изображающая микросостояние – **фазовой точкой**. С течением времени состояние системы будет изменяться, и фазовая точка будет описывать в фазовом пространстве линию, которая называется **фазовой траекторией**.

1.2. Микроскопическое описание состояния методом квантовой механики. Квантовые статистики

Для квантово-механических систем нельзя измерить одновременно координаты и импульсы, поэтому для описания микросостояния нельзя использовать l координат и l импульсов, т.е. задать положение точки в фазовом пространстве. Если пренебречь взаимодействием изучаемой системы с окружающими телами, вместо l координат и l импульсов для описания микросостояния можно применить волновую функцию $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_l, t)$ или функцию импульсов $\Phi(p_1, p_2, \dots, p_l, t)$. Если система изолирована, она будет находиться в одном из своих стационарных состояний с энергией E_n , и каждое из микросостояний можно описать собственной волновой функцией $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_l, t)$. Уровень E_n оказывается вырожденным и их количество также представляет очень большое число, а Ω_n – статистический вес уровня.

Степень вырождения – число состояний с одинаковой энергией, но разными волновыми функциями.

При применении микросостояний для характеристики изучаемой системы необходимо учитывать неразличимость частиц. Это выражается в виде требований перестановочной симметрии, накладываемых на волновые функции. По отношению к обмену существуют только частицы двоякого рода – **бозоны** и **фермионы**.

Состояния систем, построенных из бозонов, описываются симметричными, а состояния систем, построенных из фермионов – полными антисимметричными функциями. Число реализующихся микросостояний будет различным для систем, построенных из бозонов, и систем, построенных из фермионов, что скажется при вычислении термодинамических свойств. Так, термодинамические свойства Бозе-газа будут отличаться от термодинамических свойств Ферми-газа.

Наряду с нелокализованными системами – газами, жидкостями и др., существуют системы, для которых учет требований перестановочной симметрии не снижает числа возможных микросостояний, так называемые **локализованные системы**, например, атомы твердого тела, образующие кристаллическую решетку. Фермионы или бозоны, локализованные в пространстве, теряют свою неразличимость. Существует три квантовые статистики:

1) **статистика Ферми – Дирака** – антисимметричная статистика;

2) **статистика Бозе – Эйнштейна** – симметричная статистика;

3) **полная квантовая статистика – квантовая статистика Больцмана.**

Полная квантовая статистика применима к локализованным системам, к разреженным газам при не очень низких температурах, оперирующая при расчетах понятием μ -пространства. Последнее – пространство идеального одноатомного газа, имеющего 6 координат, многоатомного идеального газа $3n-6$ – координат. Статистика Гиббса оперирует понятием Γ -пространства, которое для одноатомного газа имеет $6N$ координат, где N – число молекул. Статистика

Гиббса представляет собой более общий, чем статистика Больцмана, способ описания состояния системы.

В предельном случае статистика Ферми–Дирака и статистика Бозе–Эйнштейна приводят к такому же распределению частиц по квантовым состояниям, какое дает полная квантовая статистика.

1.3. Микроканонические и канонические средние величины

Если заданы условия, в которых находится 1 моль идеального газа, например объем и температура, определяющие его *макросостояние*, то с микроскопической точки зрения этим условиям может удовлетворять огромное число *микросостояний*, поэтому для решения задачи необходимо применять теорию вероятностей, т.е. метод должен быть статистическим.

В статистической термодинамике применяется вычисление двух видов средних:

а) *микроканонических средних*, вычисляемых при условии, что энергия системы постоянна – изолированная (замкнутая) система. При этом все микросостояния являются равноправными и равновероятными;

б) *канонических средних*, т.е. средних, вычисляемых при условии, что температура системы постоянна и система находится в состоянии термодинамического равновесия. Для такой системы микросостояния не равновероятны и зависят от энергии. Оба метода вычисления средних, введенные Гиббсом, нашли широкое применение.

1.4. Связь энтропии и статистического веса

Статистический характер второго закона термодинамики

Как следует из второго закона термодинамики, энтропия замкнутой системы не может убывать: она или возрастает – при необратимых процессах, или остается неизменной – при обратимых процессах. Если замкнутая система не находится в состоянии равновесия, то она стремится к равновесию, и в процессе такого перехода будет возрастать, пока не достигнет максимального значения.

Допуская, что можно вычислять промежуточные значения энтропии в процессе достижения равновесия и пренебрегая флуктуациями, будем иметь:

$$S_1 \leq S_2 \leq S_3 \leq S_4 \leq S_5 \leq \dots \quad (1)$$

Для объяснения такого монотонного поведения энтропии Больцман, а затем Планк выдвинули гипотезу, что каждому макроскопическому состоянию с заданной энергией будет соответствовать определенный статистический вес – термодинамическая вероятность, под которым следует понимать число микросостояний, совместимых с указанным макросостоянием.

Для системы, находящейся в определенном энергетическом состоянии с уровнем энергии E_n , каждая линейно независимая функция определяет одно микросостояние, а поэтому статистический вес Ω_n , следует определить как число линейно независимых функций, соответствующих данному уровню E_n . Если энергия системы определена макроскопически, т.е. задана средней

энергией \bar{E} , под статистическим весом следует понимать совокупность микросостояний, которые соответствуют этой средней энергии. Разные макросостояния будут иметь разные вероятности их реализации, и процесс достижения термодинамического равновесия, следуя Больцману и Планку, в замкнутой системе можно интерпретировать в среднем как переход от менее вероятных состояний к более вероятным, т. е.:

$$\Omega_1 \leq \Omega_2 \leq \Omega_3 \leq \Omega_4 \leq \Omega_5 \leq \dots \quad (2)$$

Так, если начальное состояние газа задано распределением N молекул, которые находятся только в одной половине сосуда (рис.1, а), то такое состояние будет неравновесным. Газ будет стремиться перейти в состояние, когда в среднем в каждой половине сосуда будет находиться по $N/2$ молекул (рис.1, б).

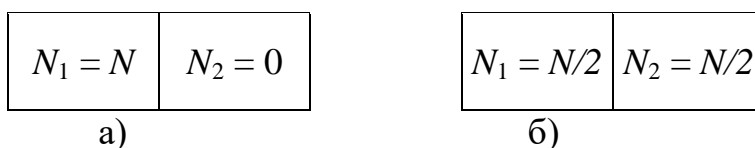


Рис.1. Неравновесное (а) и равновесное (б) распределение молекул газа

Если $N = 8$, то наряду с начальным распределением $N_1 = 8, N_2 = 0$ возможны еще восемь других распределений, которые указаны ниже.

Номера распределений	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N_1	8	7	6	5	4	3	2	1	0
N_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Число способов осуществления	1	8	28	56	70	56	28	8	1

Считая молекулы различимыми, каждое распределение может быть осуществлено $N!/N_1!N_2!$ числом способов. Равномерное распределение $N_1 = N/2 = 4$ и $N_2 = N/2 = 4$ осуществляется самым наибольшим числом способов и поэтому оно будет наиболее вероятным. Такое утверждение представляется еще более убедительным, если рассмотреть примеры с большим числом частиц N , а также при N , равном числу Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Сопоставляя выражения (1) и (2), можно допустить:

$$S = f(\Omega). \quad (3)$$

Вид функциональной зависимости (3) можно определить из не очень строгих соображений, выдвинутых Планком. Так, если общая система, состоящая из двух независимых друг от друга систем 1 и 2, обозначив энтропии систем 1 и 2 через S_1 и S_2 соответственно, а статистические веса через Ω_1 и Ω_2 , получим:

$$S = S_1 + S_2 \quad (4)$$

и

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2, \quad (5)$$

так как каждое микросостояние первой системы может комбинировать с каждым микросостоянием второй. Используя (3), получаем:

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2), \quad (6)$$

или

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2). \quad (7)$$

Дифференцирование уравнения (7) по Ω_1 дает:

$$\dot{f}(\Omega_1 \Omega_2) \Omega_2 = \dot{f}(\Omega_1). \quad (8)$$

Дифференцируя (8) по Ω_2 , имеем:

$$\dot{f}(\Omega_1 \Omega_2) + \Omega_2 \ddot{f}(\Omega_1 \Omega_2) \Omega_1 = 0, \quad (9)$$

или

$$\dot{f}(\Omega) + \Omega \ddot{f}(\Omega) = 0. \quad (10)$$

Общий интеграл дифференциального уравнения второго порядка (10) будет иметь вид:

$$f(\Omega) = k \ln(\Omega) + k'.$$

Но из уравнения (7) вытекает, что $k' = 0$, поэтому

$$S = f(\Omega) = k \ln(\Omega). \quad (11)$$

Соотношение (11) называется формулой Больцмана или формулой Больцмана – Планка. Формула Больцмана позволяет интерпретировать второй закон термодинамики, исходя из представлений о молекулярном строении материи и положений статистической механики: любой самопроизвольный процесс в изолированной системе сопровождается возрастанием термодинамической вероятности и, следовательно, энтропии. Анализ формулы Больцмана позволяет также понять статистическую природу постулата Планка. Действительно, при абсолютном нуле Кельвина атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, занимают одно единственное положение, чему соответствует термодинамическая вероятность, равная единице, и следовательно, $\lim S = k \ln 1 = 0$.

Универсальная постоянная k – постоянная Больцмана, входящая в (11), может быть найдена применением этого соотношения к идеальному газу:

$$k = R/N_A, \quad (12)$$

где R – молярная газовая постоянная; N_A – постоянная Авогадро.

Согласно воззрениям Больцмана и Планка второй закон термодинамики – закон возрастания энтропии в замкнутой системе – является статистическим. Таким образом, формула Больцмана не опровергает априорный характер второго закона термодинамики и постулата Планка, она дает им лишь более

глубокое статистическое толкование, заменяя постулаты феноменологической термодинамики постулатами статистической термодинамики.

Наиболее вероятным будет состояние термодинамического равновесия в замкнутой системе, хотя не исключены небольшие флуктуации – отклонения энтропии и других термодинамических величин от их значений в состоянии термодинамического равновесия. Эти флуктуации, вычисляемые по формуле (13), в большинстве случаев чрезвычайно малы^{**}, и ими можно пренебречь:

$$\Delta S = S - S_{\max} \quad (13)$$

Более строгое обоснование статистического характера второго закона, а также его математических формулировок можно получить, вводя величину:

$$\sigma = k \ln \Omega \quad (14)$$

и доказывая, что эта величина совпадает с энтропией, определяемой в классической термодинамике^{***}, но такой путь значительно сложнее.

1.5. Система в термостате. Каноническое распределение Гиббса

Как отмечалось выше, при применении методов статистической термодинамики используются как **микроканоническое распределение – система с заданной энергией**, так и **каноническое распределение – система при постоянной температуре** (система в термостате). Средние для канонического распределения рассчитываются проще и каноническое распределение удобно при решении физических и физико-химических задач.

Рассмотрим систему, построенную из N числа взаимодействующих частиц – число N постоянно, система находится в термостате при $T = \text{const}$ (рис.2).

В отличие от изолированной системы, система в термостате может находиться в разных энергетических состояниях, т. е. иметь разные значения энергии и статистического веса: E_n со статистическим весом Ω_n , E_m со статистическим весом Ω_m и т.д.^{***}

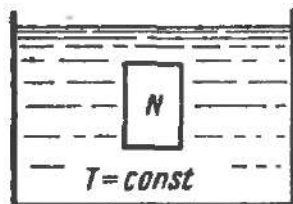


Рис.2. Система в термостате

*Особый случай представляют флуктуации для вещества в критическом состоянии, а также для разреженных газов.

**См : Л.Ландау и Е.Лифшиц. Статистическая физика. М., 1964.

***Следует помнить, что E_n , E_m и т.д. означают уровни энергии всей системы, а не уровни энергии отдельных частиц.

Уровню энергии E_n будет соответствовать Ω_n равновероятных друг с другом квантовых состояний, уровню E_m – равновероятных между собой – Ω_m квантовых состояний*.

На рис.3 представлена часть возможных квантовых состояний изучаемой системы, отдельные квантовые состояния изображены клетками. Таких энергетических уровней в реальных системах существует очень много, и все они близки друг к другу.

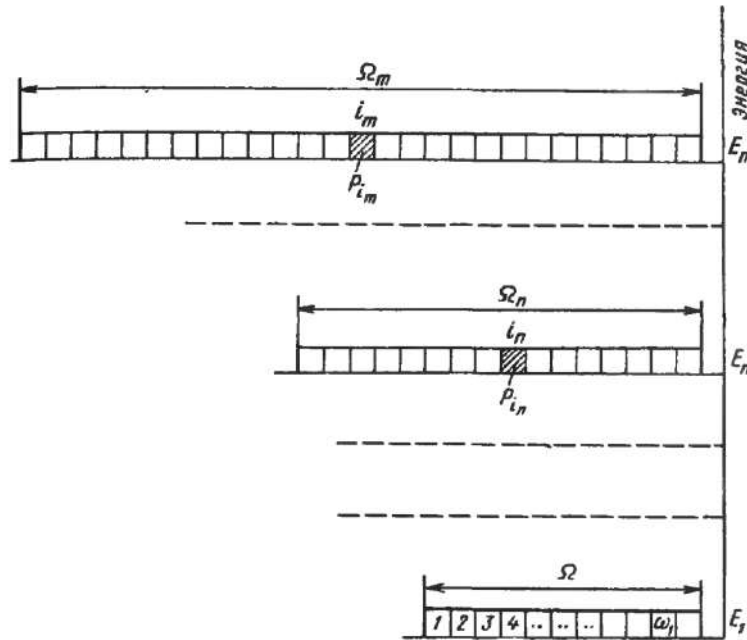


Рис.3. Уровни энергии и квантовые состояния системы в термостате

Какова же вероятность реализации одного из возможных (i -го) квантовых состояний p_i ?***

Для ответа представим очень большое число M идентичных изучаемой системе "копий", погруженных в термостат (рис.4). Эти системы будут находиться в разных квантовых состояниях с разными значениями энергии.

Пусть среднее число систем в "большом" термостате (рис.4), находящихся в микросостоянии (квантовом состоянии) i , будет M_i , тогда вероятность реализации этого микросостояния i будет соответствовать уравнению вида:

$$p_i = M_i/M, \quad (15)$$

причем:

* Следует помнить, что E_n , E_m и т.д. означают уровни энергии всей системы, а не уровни энергии отдельных частиц

** Не путать с импульсом p_i .

$$\sum_i p_i = 1, \quad (16)$$

суммирование производится по всем возможным квантовым состояниям i : индекс i означает набор квантовых чисел, определяющих данное микросостояние.

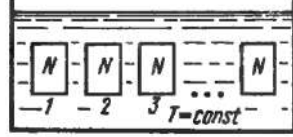


Рис.4. Большой термостат, содержащий копии изучаемой системы

В отличие от изолированной (замкнутой) системы с постоянной энергией и равновероятными микросостояниями, теперь такого утверждения сделать нельзя. Следует ожидать, что вероятности микросостояний, принадлежащих разным энергетическим уровням, будут различными и что вероятность p_i будет зависеть от соответствующего уровня энергии E .

В большом термостате наряду с реализацией различных микросостояний, могут реализоваться и разные макроскопические состояния, и некоторые копии из-за взаимодействия с термостатом могут иметь несколько отличные значения внутренней энергии и энтропии. Пусть одна из копий будет иметь энергию E_n и энтропию S_n . Согласно формуле (11) имеем:

$$S_n = k \ln \Omega_n \quad (17)$$

или

$$\Omega_n = e^{S_n/k}. \quad (18)$$

В состоянии термодинамического равновесия при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ энергия Гельмгольца (A) имеет минимум, т.е. для систем, погруженных в большой термостат, будет справедливо условие:

$$A = \text{const}. \quad (19)$$

Полагая что внутренняя энергия систем с энтропией S_n будет близка к значению энергии E_n , можно написать:

$$A = U - TS = E_n - TS_n. \quad (20)$$

Из (20) следует:

$$S_n = (E_n - A)/T. \quad (21)$$

Поэтому соотношение (18) примет вид:

$$\Omega_n = e^{(E_n - A)/kT}. \quad (22)$$

Рассматривая другое макроскопическое состояние с энергией E_m можно записать:

$$\Omega_m = e^{(E_m - A)/kT}. \quad (23)$$

Допуская, что все Ω_n макросостояний системы с энергией E_n будут равновероятны, для вероятности одного из них p_{i_n} получим:

$$p_{i_n} = 1/\Omega_n. \quad (24)$$

Аналогичным образом для вероятности p_{i_m} имеем:

$$p_{i_m} = 1/\Omega_m. \quad (25)$$

Подставляя в (24) и (25) значения Ω_n , и Ω_m соответственно из (22) и (23), получим:

$$p_{i_n} = e^{(A - E_n)/kT}, \quad (26)$$

$$p_{i_m} = e^{(A - E_m)/kT}. \quad (27)$$

Таким образом, вероятность реализации каждого из микросостояний действительно зависит от значения энергии, к которому оно принадлежит, и для каждого из состояний определяется одним и тем же способом. Поэтому можно написать, опуская второй индекс у вероятности:

$$p_i = e^{(A - E_i)/kT}. \quad (28)$$

Обозначив

$$e^{A/kT} = C, \quad (29)$$

получим

$$p_i = Ce^{-E_i/kT} \quad (30)$$

Формулы (28) или (30) и являются ответом на поставленный вопрос и называются формулами **канонического распределения Гиббса** для дискретных квантовых состояний. Из них следует и квантовый закон распределения Больцмана и закон распределения скоростей Максвелла. Каноническое распределение в форме (28) или (30) определяет вероятность одного квантового состояния i . Возникает вопрос, какова вероятность $p_n(E_n)$ реализации одного энергетического состояния с энергией E_n ? Эта вероятность будет больше в Ω_n раз вероятности реализации одного из квантовых состояний, принадлежащих этому уровню, так как всего таких состояний будет Ω_n , и все они будут равновероятны.

Формула (31), выражающая распределение не по квантовым состояниям, а по уровням энергии, является второй, весьма часто используемой формой

канонического распределения. Вид функций (28) или (30) и (31) резко отличен. Если откладывать p_i в зависимости от значения энергии E_i , получим убывающую функцию (рис.5, а).

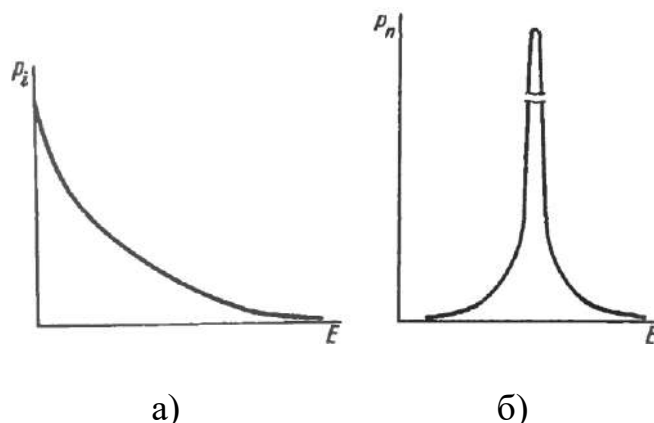


Рис.5. Распределение Гиббса по квантовым состояниям (а) и уровням энергии (б)

Принимая это во внимание, можно написать:

$$p_n(E_n) = C\Omega_n e^{-E_n/kT} \quad (31)$$

Иначе ведет себя функция (31). Множитель $e^{-E_n/kT}$ падает с ростом энергии, но множитель Ω_n быстро растет*. Такая "борьба противоположностей" приводит к максимуму функции (31), причем этот максимум оказывается очень узким и высоким (рис.5, б). Это объясняется тем, что подавляющее число систем в термостате обладает практически одинаковой энергией.

1.6. Сумма по состояниям системы и её связь с энергией Гельмгольца

Каноническое распределение Гиббса в форме (28), (30) или (31) позволяет получить достаточно общие формулы, выражающие термодинамические функции системы через так называемую сумму по состояниям. Суммируя вероятности p_i (30) по всем возможным состояниям i и принимая во внимание (16), получаем:

$$1 = C \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (32)$$

откуда

$$C = 1 / \sum_i e^{-E_i/kT}. \quad (33)$$

Величина

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}, \quad (34)$$

* Возрастание Ω_n с увеличением энергии в системах, построенных из большого числа частиц, объясняется тем, что чем больше энергия, тем больше различных возможностей для распределения частиц по различным квантовым состояниям и тем больше будет различных микросостояний всей системы, совместимых с энергией.

играющая очень важную роль в статистической термодинамике, называется **суммой по состояниям системы**. Зная сумму по состояниям, легко найти энергию Гельмгольца (свободную энергию), а следовательно, и остальные термодинамические функции. Действительно, подставляя C из формулы (33) в (29), имеем:

$$\frac{1}{Z} = e^{A/kT}. \quad (35)$$

После логарифмирования (35) получим фундаментальную формулу статистической термодинамики:

$$A = -kT \ln Z. \quad (36)$$

Достоинством формулы (36) является ее общность, т.е. она применима к достаточно широкому классу систем – идеальным и реальным газам, твердому телу, жидкости, т.е. к системам, подчиняющимся уравнению состояния вида $F(P, V, T) = 0$.

Рассмотрим некоторые свойства суммы по состояниям. Формула (36) выведена для состояния термодинамического равновесия. Поэтому сумма по состояниям Z , как и энергия Гельмгольца и другие термодинамические функции в состоянии термодинамического равновесия, является функцией состояния. Например, для системы, состояние которой определяется двумя переменными, Z будет функцией этих переменных:

$$Z = Z(V, T) = Z(P, T). \quad (37)$$

При суммировании в (34) каждое допустимое i -е микросостояние считается отдельно. Однако эти допустимые i -е состояния, по которым производится суммирование в (34) зависят от статистики, которой подчиняются частицы системы. Множества допустимых состояний в статистике Бозе–Эйнштейна или статистике Ферми–Дирака будут более узкими, чем в полной статистике, естественно, что при вычислении Z во всех трех статистиках получатся существенно разные результаты. Если уровни энергии вырождены, при суммировании в (34) появятся одинаковые слагаемые, причем если уровень энергии E_n вырожден Ω_n -кратно, появятся Ω_n одинаковых слагаемых вида $e^{-E_n/kT}$. Поэтому выражение (31) можно записать в виде:

$$Z = \sum_n \Omega_n e^{-E_n/kT}, \quad (38)$$

в котором суммирование производится не по микросостояниям i , а по уровням энергии E_n .

Важным свойством суммы по состояниям Z является её мультипликативность, т.е. возможность представления её в виде произведения, если система состоит из независимых частей. Пусть система состоит из двух независимых частей А и В. Энергия системы АВ будет равна:

$$E_{AB} = E_A + E_B. \quad (39)$$

Для суммы по состояниям системы Z_{AB} имеем:

$$Z_{AB} = \sum_{(AB)_{\text{сост}}} e^{-(E_A + E_B)/kT} = \sum_{(A)_{\text{сост}}} \sum_{(B)_{\text{сост}}} e^{-E_A/kT} \cdot e^{-E_B/kT}$$

Множители $e^{-E_A/kT}$ не зависят от состояния части В, т.е. для каждого значения энергии E_B существует весь набор значений энергий E_A . Поэтому сумма этих множителей может быть вынесена за знак второй суммы, т.е. верно и обратное утверждение – множители $e^{-E_B/kT}$ не зависят от состояния части А, т.е. для каждого значения энергии E_A существует весь набор значений энергий E_B . Поэтому:

$$Z_{AB} = \left[\sum_{(A)_{\text{сост}}} e^{-E_A/kT} \right] \cdot \left[\sum_{(B)_{\text{сост}}} e^{-E_B/kT} \right] = \left[\sum_{(B)_{\text{сост}}} e^{-E_B/kT} \right] \cdot \left[\sum_{(A)_{\text{сост}}} e^{-E_A/kT} \right],$$

или

$$Z_{AB} = Z_B Z_A = Z_A Z_B. \quad (40)$$

1.7. Сумма по состояниям частицы

Вычисление Z в общем случае оказывается делом весьма сложным. Простое выражение для Z получается для сравнительно несложных систем, например, осцилляторов или идеального газа при не очень низких температурах и не очень высоких плотностях. Тогда сумму по состояниям системы Z можно выразить через так называемую *сумму по состояниям частицы**. Энергия таких простых систем будет складываться из энергии отдельных частиц:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N, \quad (41)$$

где N – число частиц, из которых построена система. Особенно просто сумма по состояниям Z выражается для системы локализованных слабо взаимодействующих частиц. Такие частицы различимы, для них можно учитывать требования симметрии (3).

Рассмотрим, как вычисляется $Z_{\text{лок}}$ – сумма по состояниям системы локализованных частиц. Принимая во внимание, что энергия E_i , всех частиц в i -м состоянии будет зависеть от состояний, в которых находятся отдельные частицы, можно написать:

$$E_1 = E_{i_1, i_2, i_3 \dots i_N} = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N}, \quad (42)$$

и

$$Z_{\text{лок}} = \sum_{i=i_1, i_2, \dots, i_N} e^{-(\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N})/kT}. \quad (43)$$

Суммирование в (43) надо выполнять по всем допустимым i -м состояниям, т.е. по всем возможным наборам квантовых состояний i_1, i_2, \dots, i_N (каждое из таких состояний может определяться несколькими квантовыми числами). Состояния $i_1, i_2, i_3, \dots, i_N$ можно считать независимыми, а поэтому результат суммирования по i , в силу мультипликативности суммы по состояниям Z , можно вынести за знак суммы (40):

* Такая возможность обуславливается применимостью к указанным системам статистики Больцмана. Эта статистика неприменима к газу при очень низких температурах.

$$Z_{\text{лок}} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} e^{-(\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N})/kT} = \left(\sum_{i_1} e^{-\varepsilon_{i_1}/kT} \right) \cdot \sum_{i_2, i_3, \dots, i_N} e^{-(\varepsilon_{i_2} + \varepsilon_{i_3} + \dots + \varepsilon_{i_N})/kT} \quad (44)$$

Так же будет обстоять дело с суммированием по i_2, i_3, \dots, i_N . При этом результаты суммирования по состояниям i_1, i_2, \dots, i_N будут одинаковыми, так как частицы равноправны. Обозначив индекс квантового состояния отдельной частицы через j , получим

$$Z_{\text{лок}} = \left(\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \right)^N. \quad (45)$$

Аналогичным образом вычисляется Z для идеального газа, если исключить область малых объемов и очень низких температур. Идеальный газ не является локализованной системой, и следовало бы учитывать требования симметрии, снижающие число допустимых состояний i , по которым проводится суммирование при вычислении Z . Однако для разреженного газа и не очень низких температур эти требования симметрии можно учесть приближенно, допустив, что состояния, получаемые перестановкой частиц, не будут различимыми. Из-за этого результат суммирования по сравнению с (45) будет в $N!$ раз меньше. Вместо (45) получим:

$$Z_{\text{газ}} = \frac{\left(\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \right)^N}{N!}. \quad (46)$$

Таким образом, для вычисления сумм по состояниям Z системы осцилляторов и идеального газа нужно найти выражение :

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}, \quad (47)$$

где суммирование проводится по всем состояниям частицы. Эта сумма называется *суммой по состояниям частицы (молекулы)*. Для её вычисления нужно знать допустимые состояния и уровни энергии частицы (молекулы). Сумма по состояниям частицы может быть записана также в виде:

$$Q = \sum_m g_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}. \quad (48)$$

В отличие от формулы (47), где суммирование проводится по всем возможным состояниям j , в формуле (48), где g_m уровней энергии объединены в одно слагаемое, суммируем по различным уровням ε_m . Сумма по состояниям молекулы, если энергия последней состоит из нескольких независимых

* Для достаточно разреженного газа каждая из молекул занимает один из уровней ε_k . Из $N!$ микросостояний, которые могли реализоваться при различимости частиц, в действительности реализуется только одно симметричное (молекулы-бозоны) или одно антисимметричное (фермионы). Это и приводит независимо от вида статистики частиц к появлению множителя $N!$ в знаменателе. Применяемый способ учёта требований симметрии является приближенным, и при изучении поведения идеального Ферми-газа или Бозе-газа (для малых объемов и низких температур) следует применять более точную методику учета требований симметрии.

слагаемых, обладает свойством мультипликативности. Аналогично формуле (40) получаем

$$Q = \sum_{AB} e^{-(\varepsilon_A + \varepsilon_B)/kT} = Q_A Q_B. \quad (49)$$

Подставив (47) в (45) и (46), получим

$$Z_{\text{лок}} = Q^N \quad (50)$$

и

$$Z_{\text{газ}} = Q^N/N!. \quad (51)$$

При более точном учете условий симметрии для $Z_{\text{газ}}$ получатся более точные выражения. Последние требуются при изучении термодинамических свойств идеального газа при очень низких температурах и малых объемах – **Ферми-газ** и **Бозе-газ**.

1.8. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы

Подставив в основное выражение для энергии Гельмгольца (36) статистическую сумму Z из (34), получим

$$A = -kT \ln Z = -kT \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (52)$$

Соотношение (52) позволяет с помощью известных термодинамических соотношений получить общие формулы для вычисления по сумме состояний Z всех остальных термодинамических функций. Так, для давления имеем:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \quad (53)$$

Подставляя в соотношение (53) значение A из (52), получаем

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \quad (54)$$

Умножая правую и левую части равенства (54) на V , получаем уравнение состояния системы в виде:

$$PV = kTV \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \quad (55)$$

которое можно записать и так:

$$PV = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T. \quad (56)$$

Для энергии Гиббса $G = A + PV = H - TS$ на основании (52) и (56) имеем:

$$G = -kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (57)$$

Дифференцируя (52) по температуре:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (58)$$

рассчитаем энтропию:

$$S = k \left(\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right). \quad (59)$$

Перейдем к внутренней энергии:

$$U = A + TS. \quad (60)$$

Подстановка A из (52) и S из (59) в формулу (60) дает:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (61)$$

Если выразить $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$ из (61) и подставить в (59), можно получить выражение для энтропии через $\ln Z$ и внутреннюю энергию U :

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (62)$$

Аналогичным образом рассчитывается энтальпия и остальные функции. Например, для теплоемкости C_V , дифференцируя (61) по температуре, получаем:

$$C_V = kT \left(2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right). \quad (63)$$

Формулы (54), (57), (59), (61) – (63) являются достаточно общими. При применении данных соотношений нужно задать состояние, от которого отсчитывается энергия. От такого способа отсчета будут зависеть числовые значения внутренней энергии U , энтальпии H , энергии Гельмгольца A и энергии Гиббса G . Полагая в (52):

$$E_i = E_0 + E_i', \quad (64)$$

где E_0 – энергия системы при наименьших значениях квантовых чисел, так называемая нулевая энергия, получаем:

$$A = E_0 - kT \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (65)$$

При $T \rightarrow 0$ второе слагаемое в (65) обращается в нуль, а поэтому:

$$A(0) = E_0. \quad (66)$$

С другой стороны, используя определение энергии Гельмгольца $A = U - TS$ и замечая, что энтропия при $T = 0$ будет конечной величиной, имеем

$$U(0) = A(0) = E_0 \quad (67)$$

Таким образом, нулевая энергия имеет двоякое истолкование: с одной стороны, она является энергией системы при наименьших значениях квантовых чисел, с другой стороны, она является энергией системы при $T=0$. К этому состоянию с нулевой энергией E_0 и следует относить значения внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса данного индивидуального вещества, указывая вместе с тем и способ отсчета энергии E_0 .

Рассмотрим теперь вопрос о выборе состояния при $T = 0$, от которого следует отсчитывать энтропию индивидуальных веществ. Значения энтропии, а также теплоемкостей C_V и C_P не зависят от способа отсчета энергии, т.е. они не зависят от E_0 . В этом легко убедиться, используя, например, формулу (59). Принимая во внимание, что при $T \rightarrow 0$ устойчивым равновесным состоянием вещества является упорядоченное кристаллическое состояние, применим формулу Планка (11) к кристаллу и получим:

$$S_0 = k \ln \Omega_0, \quad (68)$$

Ω_0 – статистический вес низшего энергетического уровня всего кристалла. Этот вес можно представить как произведение g_1, g_2, \dots, g_N весов состояний, в которых находятся частицы 1, 2, ..., N , образующие кристалл. Если все частицы будут одинаковыми, то:

$$\Omega_0 = g_0^N. \quad (69)$$

С учетом значения $S(0)$ кристалла, определяемого формулой (68) при $T = 0$, и следует вычислять энтропию*. Существование определенного значения $S(0)$ и является основанием так называемой теоремы Нернста. Для большого числа кристаллов $g_0 = 1$, следовательно, для таких кристаллов $S(0) = 0$. Однако для некоторых кристаллов, например СО вблизи $T = 0$ К $g_0 = 2$, и для одного моля этого кристалла:

$$S(0) = k \ln \Omega_0 = k \ln g_0^{N_0} = k N_A \ln g_0 = R \ln 2.$$

* Термин "абсолютная энтропия", часто применяющийся в литературе, имеет условный смысл: так, при вычислении Ω_0 можно принять во внимание ядерный спин, существование изотопов и другие эффекты. Эффект ядерного спина и изотопный состав элементов обычно не принимаются во внимание при вычислении энтропии, так как эти эффекты компенсируются при расчете химических реакций. Энтропия, вычисленная без учета этих эффектов, обычно называется практической энтропией.

1.9. Сумма по состояниям системы одномерных гармонических осцилляторов

Простейшей моделью одноатомного твердого тела является модель Эйнштейна, в которой предполагается, что атомы кристаллической решетки совершают гармонические колебания около положения равновесия с одинаковой частотой ν . Атомы (ядра) кристаллической решетки твердого тела образуют локализованную систему, и можно вычислить сумму по состояниям Z с помощью суммы по состояниям Q частицы без учета требований симметрии. Каждый атом данной решетки имеет три степени свободы, причем колебания в каждом из трех направлений можно считать равноправными^{1*}. Поэтому систему из N атомов можно рассматривать как систему из $3N$ одномерных гармонических осцилляторов. Такая система представляет интерес не только для вычисления термодинамических свойств одноатомного твердого тела, но также и для вычисления вклада, обусловленного колебаниями ядер в молекулах, в термодинамические свойства газа. Уровни энергии гармонического осциллятора определяются формулой (70):

$$\varepsilon_\nu = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \frac{h\nu}{2} + h\nu\nu, \quad (70)$$

где $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ – колебательное квантовое число. Эти уровни не вырождены. При $\nu = 0$ осциллятор имеет нулевую энергию $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$. Сумма по состояниям частицы (одномерного осциллятора) будет:

$$Q = \sum_j e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}} = \sum_\nu e^{\frac{h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}{kT}} = e^{\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}} + e^{\frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT}} + e^{\frac{5}{2} \frac{h\nu}{kT}} + \dots \quad (71)$$

Вынося $e^{\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}} = e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ за знак суммы, получаем бесконечно убывающую геометрическую прогрессию со знаменателем $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ и первым членом, равным единице, т.е.

$$Q = e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(1 + e^{\frac{h\nu}{kT}} + e^{\frac{2h\nu}{kT}} + e^{\frac{3h\nu}{kT}} + \dots \right).$$

Используя формулу для суммы бесконечно убывающей прогрессии, имеем

$$Q = \frac{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{1 - e^{\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (72)$$

* Последнее справедливо для кристаллов кубической сингонии в области температур ниже температуры Дебая, когда не надо учитывать спектр частот колебаний атомов решетки.

Сумма по состояниям всей системы из N осцилляторов согласно формулам (72) и (50) будет

$$Z = Q^{3N} = \left(\frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)^{3N}. \quad (73)$$

Подставляя значение Z из (73) в (52), получаем для энергии Гельмгольца:

$$A = 3N\varepsilon_0 + 3NkT \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}). \quad (74)$$

Аналогичным образом из формулы (61) и (73) следует

$$U = 3N\varepsilon_0 + \frac{3N h \nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (75)$$

При $T = 0$ из формул (74) и (75) имеем

$$A(0) = U(0) = 3N\varepsilon_0 = 3N \frac{h\nu}{2} = E_0. \quad (76)$$

Для энтропии из (59) и (73) получаем

$$S = 3Nk \left[\frac{h\nu}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} - \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \right]. \quad (77)$$

Теплоемкость системы линейных гармонических осцилляторов может быть рассчитана дифференцированием внутренней энергии U (75) по температуре:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^2}. \quad (78)$$

Для одного моля линейных гармонических осцилляторов $N = N_A$:

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^2}. \quad (79)$$

В частности, при $T \rightarrow \infty$, а реально при $kT \gg h\nu$ из (79) получается известный закон Дюлонга-Пти:

$$C_V = 3R. \quad (80)$$

Энтропия и теплоемкость являются функциями ν/T , так же как и выражения $\frac{U - E_0}{T}$ и $\frac{A - E_0}{T}$ [см. формулы (75) и (74)]. Поэтому для вычисления этих функций имеются универсальные таблицы.

Термодинамические функции для моля линейных гармонических осцилляторов называют функциями Эйнштейна. Они приводятся в справочниках обычно в виде функций характеристической температуры Θ :

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\omega}{k}, \quad (81)$$

где c – скорость света, а ω – круговая частота.

На рис.6 представлена зависимость теплоемкости одноатомного твердого тела от температуры.

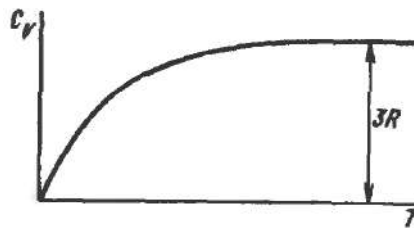


Рис.6. Зависимость теплоемкости одноатомного твердого тела от температуры по теории Эйнштейна

При $T \rightarrow 0$ теплоемкость обращается в нуль, а при высоких температурах принимает предельное значение $3R$. Теория Эйнштейна является только первым шагом в изучении термодинамических свойств твердого тела. В частности, при $kT \ll \theta$ из (79) следует экспоненциальный спад теплоемкости с уменьшением температуры, тогда как экспериментально наблюдается зависимость $C_V \sim T^3$. Более точные результаты дает теория Дебая и более общая теория Борна – Кармана.

1.10. Квантовая статистика Больцмана.

Закон Максвелла распределения молекул по квантовым состояниям

Важным свойством канонического распределения Гиббса является его достаточная общность. Покажем сначала, что из него вытекает распределение частиц по квантовым состояниям, которое справедливо для полной квантовой статистики. Пусть дана схема N локализованных слабо взаимодействующих частиц, которая находится в состоянии термодинамического равновесия. Каждую из частиц можно рассматривать как систему, а остальные частицы – как термостат. Обозначая квантовые состояния локализованной частицы с помощью индекса j (j означает набор нескольких квантовых чисел) и применив распределение Гиббса (30), получим, что вероятность обнаружить частицу в j -м квантовом состоянии будет определяться как

$$p_j = ae^{-\varepsilon_j/kT}, \quad (82)$$

где ε_j — энергия частицы в j -м квантовом состоянии.

Обозначая среднее число частиц, находящихся в состоянии j при условии термодинамического равновесия, через N_j , имеем

$$p_j = N_j / N, \quad (83)$$

и следовательно

$$N_j = Na e^{-\varepsilon_j/kT} = B e^{-\varepsilon_j/kT}, \quad (84)$$

где

$$B = Na. \quad (85)$$

Формулы (82) или (84) и дают распределение частиц по квантовым состояниям в полной статистике. Это распределение выполняется совершенно точно для указанных локализованных систем.

Теперь допустим, что идеальный газ, состоящий из N молекул, находится в состоянии термодинамического равновесия. Будем считать газ достаточно разреженным, т.е. исключим области очень низких температур и малых объемов. Это ограничение позволит почти не учитывать требования симметрии*. Если не учитывать требования симметрии, как и для локализованных частиц, можно каждую молекулу рассматривать как "систему", а остальные молекулы как термостат. Применение распределения Гиббса к молекуле газа опять даст распределение (82) или (84), которое и называется квантовым распределением Больцмана. Имеется существенное различие в применении распределения Больцмана к локализованным слабо-взаимодействующим частицам и молекулам идеального газа: для слабо-взаимодействующих частиц распределение Больцмана выполняется строго, а для молекул идеального газа это распределение выполняется с известной точностью. Поэтому для идеального газа достаточно высокой плотности распределение (82) или (84) уже не будет выполняться и нужно использовать квантовые статистики Бозе – Эйнштейна или Ферми – Дирака.

Перейдем теперь к определению величин a или B в формулах (82) и (84). Для этого можно использовать условия

$$\sum_j N_j = N, \quad (86)$$

или

$$\sum_j p_j = 1. \quad (87)$$

Комбинируя (83) и (84) с (86) и (87), получаем

*Совсем пренебречь этими условиями нельзя, так как газ не является локализованной системой, но можно учесть эти условия при вычислении суммы по состояниям Z .

$$a = \frac{1}{\sum_j e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}}} = \frac{1}{Q}, \quad (88)$$

где

$$Q = \sum_j e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}}. \quad (89)$$

Выражение (89) есть сумма по состояниям молекулы. Из (85) следует:

$$B = N/Q. \quad (90)$$

Распределение Больцмана, подобно второй форме записи распределения Гиббса (31), также может быть записано в виде распределения частиц по уровням энергии. Обозначим вероятность существования частицы в энергетическом состоянии с энергией ε_m через $p_m(\varepsilon_m)$. Пусть вес энергетического уровня ε_m (степень вырождения) будет g_m . Тогда аналогично (31) имеем

$$p_m(\varepsilon_m) = g_m a e^{-\varepsilon_m/kT}. \quad (91)$$

Для среднего числа молекул с энергией ε_m , получим

$$N_m(\varepsilon_m) = N g_m a e^{-\varepsilon_m/kT} = g_m B e^{-\varepsilon_m/kT}. \quad (92)$$

Графическое изображение функции (92) подобно рис.5, а. Функция же (91) будет иметь максимум, но не столь узкий и резкий, как для канонического распределения Гиббса (см. рис.5, б).

Из распределения Больцмана вытекает и закон распределения молекул по скоростям (закон Максвелла). Энергия поступательного движения молекул строго отделяется от энергии остальных ее движений, и поэтому можно из общей формулы распределения Больцмана выделить множитель, соответствующий энергии поступательного движения:

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \dots$$

Принимая во внимание, что спектр скоростей можно считать непрерывным, и обозначив среднее число молекул, компоненты скоростей которых лежат в интервале от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$, от v_z до $v_z + dv_z$, через $dN(v_x, v_y, v_z)$, можно написать на основании закона Больцмана (84):

$$dN(v_x, v_y, v_z) = B e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (93)$$

или

$$dN(v_x, v_y, v_z) = B e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (94)$$

Множитель B , зависящий от температуры, определяется из условия, называемого условием нормировки, которое означает, что интегрирование по всем скоростям должно дать полное число молекул N :

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

Величина B определяется аналитически, поскольку интегралы сводятся к так называемому интегралу Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Отсюда следует, что

$$B = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}. \quad (95)$$

Таким образом,

$$dN(v_x, v_y, v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (96)$$

На основании (96) можно рассчитать среднее число молекул dN_c , модули скорости которых лежат в интервале от c до $(c + dc)$. Для этого в пространстве скоростей опишем сферу радиусом c . Объем этой сферы V равен

$$V = \frac{4}{3} \pi c^3.$$

Объем сферического слоя dV , заключенный между скоростями c и $(c+dc)$, составит:

$$dV = 4\pi c^2 dc = dv_x dv_y dv_z.$$

Подставляя это соотношение в (96), получим

$$dN_c = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \quad (97)$$

Уравнение (97) предполагает обычное движение молекул в трехмерном пространстве. Для теории скоростей химических реакций важны также двухмерное и одномерное движение.

Из распределения (97) получают формулы для среднеарифметической, среднеквадратичной и наиболее вероятной скоростей. Вычисление среднеарифметической скорости проще всего разобрать для одномерного движения. Найдем, например, среднюю скорость движения в положительном направлении какой-либо из координатных осей. Для одномерного движения, аналогично (93), на основании закона Больцмана можно написать:

$$dN_v = D e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (98)$$

и

$$N = D \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv .$$

Средняя скорость

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v dN_v}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v D e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{D \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} , \quad (99)$$

или

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} = \frac{\int_0^{\infty} v e^{-av^2} dv}{\int_0^{\infty} e^{-av^2} dv} , \quad (100)$$

где $a = m/2kT$. Интегралы в числителе и знаменателе соответственно равны $1/2a$ и $1/2\sqrt{\pi/a}$, откуда

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} . \quad (101)$$

В то же время, если найти среднюю скорость движения и в положительном и отрицательном направлении любой из осей (пределы интегрирования по скорости от $+\infty$ до $-\infty$), то мы получим нулевое значение. Это является характерной особенностью состояния равновесия – отсутствие направленного переноса молекул. В среднем сколько молекул движется в одном направлении, ровно столько же движется в противоположном.

На основании распределения Больцмана можно получить и другую важную для химической кинетики формулу, определяющую, какая часть молекул α двухмерного газа имеет энергию, больше некоторой заданной

величины ε . Для двухмерного газа распределение молекул по компонентам скоростей, аналогичное распределению (93), примет вид

$$dN(v_x, v_y) = B' e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT}} dv_x dv_y. \quad (102)$$

На основании (102) можно вывести закон распределения молекул двухмерного газа по энергиям. Для молекулы двухмерного газа кинетическая энергия

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2) = \frac{mc^2}{2} \quad (103)$$

зависит от скорости c , и ее интервал $d\varepsilon$ определяется интервалом dc . Дифференцируя (103), получаем

$$d\varepsilon = mcd c. \quad (104)$$

Отложим на Декартовых осях координат значения компонент скоростей v_x и v_y и опишем из начала координат две окружности радиусами c и $c + dc$. Площадь между двумя окружностями равна $2\pi cdc$. Теперь можно составить пропорцию

$$\frac{dN_\varepsilon}{dN(v_x, v_y)} = \frac{2\pi cdc}{dv_x dv_y}. \quad (105)$$

Отсюда с учетом (102) следует

$$dN_\varepsilon = 2\pi c B' e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc. \quad (106)$$

Выражая в (106) dc через $d\varepsilon$ с помощью (104), получаем

$$dN_\varepsilon = \frac{2\pi}{m} B' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \quad (107)$$

или, обозначив $(2\pi/m)B'$ через B'' , имеем

$$dN_\varepsilon = B'' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \quad (108)$$

В отличие от трехмерного газа распределение молекул по энергиям для двухмерного газа выглядит просто^{*}, и с его помощью легко найти α :

^{*} Для трехмерного газа оно будет иметь вид:

$$dN_\varepsilon = c' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

$$\alpha = \frac{N'}{N} = \frac{\int_0^\infty B'' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_0^\infty B'' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}. \quad (109)$$

Интегрирование в формуле (109) дает

$$\alpha = \frac{N'}{N} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (110)$$

и

$$N' = N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (111)$$

1.11. Статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна

При изучении более сложных систем, например газов при очень низких температурах, электронного газа, жидкого гелия и ряда других систем, оказалось, что игнорировать требования симметрии уже нельзя. Здесь следует учитывать полную волновую функцию, характеризующую всю систему в целом, которая должна быть по отношению к обмену частиц или антисимметричной – фермионы, или симметричной – бозоны. Условия симметрии существенным образом снижают число допустимых микросостояний, по которым вычисляется сумма по состояниям Z . При точном учете этих требований даже для идеального Бозе- или Ферми-газов нельзя уже ограничиться простым делением на $N!$ [см. формулы (46) или (51)] и нельзя использовать распределение вида (84). Законы распределения частиц по квантовым состояниям имеют вид:

1) для идеального Ферми-газа:

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} + 1}, \quad (112)$$

2) для идеального Бозе-газа:

$$N_j = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} - 1}, \quad (113)$$

где μ — химический потенциал, отнесенный к одной частице*.

Химический потенциал μ определяется из равенства:

$$\sum N_j = N, \quad (114)$$

но использование этого выражения не является простым делом. При условии $e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} \gg 1$, например, при достаточно высоких температурах распределения (112) и (113) переходят в распределение Больцмана (84). Распределения Ферми и Бозе нашли широкое применение. Здесь, в первую очередь следует, назвать

* Для электронного газа величину μ еще называют энергией Ферми, а электронный газ, подчиняющийся распределению Ферми, называют вырожденным.

изучение свойств электронного газа и изучение химических равновесий с его участием, а также явления сверхтекучести гелия II и сверхпроводимости. Точный учет требований симметрии существенно сказывается при вычислении термодинамических свойств систем, подчиняющихся статистике Ферми–Дирака или Бозе–Эйнштейна, и это влияние обнаруживается экспериментально, как, например, при изучении электронного газа в металлах или фотонного газа.

1.12. Общие формулы для вычисления термодинамических функций по молекулярным постоянным

Рассмотрим вопрос о вычислении термодинамических функций идеальных газов. Если исключить случай очень низких температур и малых объемов, сумма по состояниям всего идеального газа Z может быть вычислена по сумме состояния молекулы Q

$$Z = Q^N / N!. \quad (115)$$

Учитывая, что энергия поступательного движения молекулы, как это следует из механики, отделяется от энергии остальных видов движения, полную энергию молекулы ε_j можно записать в виде

$$\varepsilon_j = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_i, \quad (116)$$

где ε_0 — нулевая энергия; $\varepsilon_{\text{пост}}$ — энергия поступательного движения; ε_i — энергия остальных видов движения. Используя (116) и (47), получаем для суммы по состояниям

$$Q = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum_{n,i} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_i}{kT}}, \quad (117)$$

Из мультипликативности суммы по состояниям (40) и (49) следует:

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}}, \quad (118)$$

где: $Q_{\text{пост}}$ — сумма по состояниям поступательного движения:

$$Q_{\text{пост}} = \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пост}}}{kT}}, \quad (119)$$

где: $Q_{\text{вн}}$ — сумма по состояниям внутренних движений:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (120)$$

Подстановка (118) в формулу (115) дает:

$$Z = \frac{\left(e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}} \right)^N}{N!}. \quad (121)$$

Для энергии Гельмгольца газа на основании общей формулы $A = -kT \ln Z$ получим

$$A = \varepsilon_0 N - NkT \ln Q_{\text{пост}} + NkT \ln N! - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (122)$$

Величина $N!$ представляет очень большое число, и к ней можно применить асимптотическую формулу Стирлинга, справедливую для логарифмов факториалов больших чисел:

$$\ln x! = x \ln x - x. \quad (123)$$

Тогда получим

$$A = E_0 - NkT \ln \frac{Q_{\text{пост}}}{N} - NkT - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (124)$$

где $E_0 = N\varepsilon_0$ – нулевая энергия.

Таким образом, для вычисления энергии Гельмгольца идеального газа надо определить две суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}$ и $Q_{\text{вн}}$. На основании формулы (124) и общих термодинамических соотношений можно получить общие формулы, выражающие термодинамические свойства идеального газа через суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}$ и $Q_{\text{вн}}$ и их производные.

Рассмотрим теперь, как вычисляется сумма по состояниям поступательного движения $Q_{\text{пост}}$. Для вычисления $Q_{\text{пост}}$ (119) надо знать уровни энергии $\varepsilon_{\text{пост}}$. Решение уравнения Шрёдингера для частицы массой m , движение которой ограничено кубическим сосудом с длиной ребра a , дает для уровней энергии формулу:

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (125)$$

где n_x, n_y, n_z – квантовые числа $(0, 1, 2, \dots)$, по допустимым значениям которых производят суммирование. Подставив $\varepsilon_{\text{пост}}$ из (125) в (119), получим

$$Q_{\text{пост}} = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2 kT} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}, \quad (126)$$

или

$$Q_{\text{пост}} = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 kT}} \right\}^3. \quad (127)$$

При вычислении суммы, стоящей в скобках, которую обозначим через L , суммирование можно заменить интегрированием ввиду малой разницы двух соседних значений энергии $\Delta\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2}$. Обозначив $\frac{h^2}{8ma^2 kT} = c$, получим

$$L = \int_0^{\infty} e^{-cn^2} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\pi}{c}\right)}.$$

Таким образом,

$$L = a \sqrt{(2\pi mkT / h^2)} \quad (128)$$

И, следовательно,

$$Q_{\text{пост}} = V \sqrt{(2\pi mkT / h^2)^3}, \quad (129)$$

где $V = a^3$ – объем газа. Подставив значение $Q_{\text{пост}}$ из (129) в формулу (124), получим общее выражение для энергии Гельмгольца:

$$A = E_0 - NkT \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V - NkT - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (130)$$

Из уравнения (130) выводятся формулы для вычисления остальных термодинамических функций идеального газа. Так, дифференцируя (130) по объему при $T = \text{const}$, имеем согласно (53):

$$P = NkT = nN_A kT / V = nRT / V. \quad (131)$$

Дифференцирование по температуре энергия Гельмгольца (131) при $V = \text{const}$ дает на основании (58) следующее выражение:

$$S = Nk \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V + \frac{5}{2} Nk + Nk \ln Q_{\text{вн}} + NkT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (132)$$

Сумма двух первых слагаемых в (132) – энтропия поступательного движения $S_{\text{пост}}$:

$$S_{\text{пост}} = Nk \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V + \frac{5}{2} Nk. \quad (133)$$

Тогда

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вн}}, \quad (134)$$

где $S_{\text{вн}}$ – энтропия, обусловленная внутренними степенями свободы молекулы:

$$S_{\text{вн}} = Nk \ln Q_{\text{вн}} + NkT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (135)$$

Зная энергию Гельмгольца и энтропию, легко получить формулы для остальных термодинамических функций. На основании формул (130) и (131) для энергии Гиббса – $G = A + PV = A + NkT$ – мы будем иметь:*

* Для энергии Гиббса G энергию E_0 следует заменить почти равным ей значением $H(0)$.

$$G = H(0) + NkT \ln \frac{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}{Nh^3} V - NkT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (136)$$

Используя и далее соотношения $U = A - TS$ и $H = G + TS$ и подставляя в них значения A , S и G , получаем:

$$U = E_0 + \frac{3}{2} NkT + NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT} \quad (137)$$

и

$$H = H(0) + \frac{5}{2} NkT + NkT^2 \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT}. \quad (138)$$

Дифференцируя (137) и (138) по температуре, найдем теплоемкости C_V и C_P :

$$C_V = \frac{3}{2} Nk + C_{\text{вн}} \quad (139)$$

и

$$C_P = \frac{5}{2} Nk + C_{\text{вн}} \quad (140)$$

где $C_{\text{вн}}$ — вклад в теплоемкость, обусловленный внутренними степенями свободы молекулы.

В формулах (130)–(140) при вычислении термодинамических функций происходит отделение вклада поступательного движения, и каждую термодинамическую функцию:

$$U - E(0), H - H(0), S, A - A(0), G - H(0), C_V, C_P$$

можно представить в виде суммы двух слагаемых — слагаемого, обусловленного тремя степенями свободы поступательного движения молекулы, и слагаемого, обусловленного её внутренними степенями свободы.

Как следует из (130) и (136), для вычисления энергии Гельмгольца и энергии Гиббса нужно рассчитать сумму по состояниям $Q_{\text{вн}}$, для вычисления энтропии, кроме того, требуется знание первой производной $\ln Q_{\text{вн}}$ по температуре, а для расчета теплоемкости — и второй производной $\ln Q_{\text{вн}}$. Сумма по состояниям $Q_{\text{вн}}$ определяется уровнями энергии внутренних движений и соответствующими квантовыми состояниями i (120), и для ее вычисления надо знать молекулярные постоянные, определяющие эти состояния и эти уровни. На основании таких молекулярных данных и рассчитывают термодинамические функции.

В настоящее время в изучении молекулярных состояний и молекулярных постоянных достигнуты большие успехи. Особенно точно известны молекулярные состояния двухатомных газов, а также ряда простых молекул, например H_2O , CO_2 , SO_2 , SO_3 и др. Формулы (130)–(140) применимы как для расчета термодинамических функций так называемых квазитвердых молекул

(молекул с малыми смещениями ядер из равновесного положения), так и нежестких молекул (молекул с большими амплитудами внутренних движений). К таким нежестким молекулам принадлежат молекулы с внутренним вращением – этан, диметилацетилен, пропан, толуол и другие органические молекулы, молекулы с инверсией, например, NH_3 , молекулы с псевдовращением – циклопентан и др. Нежесткие молекулы имеют две или большее число равновесных конфигураций, разделенных барьерами конечной величины.

1.13. Вычисление термодинамических функций идеального газа в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний молекул

Термодинамические функции идеального газа, построенные из квазитвердых молекул, особенно просто вычисляются при условии, если энергию внутренних движений молекул ε_i можно разделить на слагаемые, соответствующие электронному, колебательному и вращательному движениям. Хотя такое разделение является приближенным, часто оно хорошо оправдывается. Такое разделение используется при вычислении термодинамических функций многоатомных газов, для которых неизвестны постоянные, характеризующие взаимодействие отдельных видов движений. В предположении разделения энергии внутренних движений молекулы ε_i можно написать:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}}. \quad (141)$$

Из мультипликативности суммы по состояниям (40) или (49) следует:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{вр}}, \quad (142)$$

где $Q_{\text{эл}}$, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{вр}}$ – суммы по электронным, колебательным и вращательным состояниям соответственно. Принимая во внимание (118), получаем

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = Q_{\text{эл}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{пост}}. \quad (143)$$

Из (142) и (130) следует, что в приближении (141) энергия Гельмгольца $A - E_0$ разделится не только на два слагаемых $A_{\text{пост}} + A_{\text{вн}}$, но разделится далее, и тогда

$$A - E_0 = A_{\text{пост}} + A_{\text{вр}} + A_{\text{кол}} + A_{\text{эл}}, \quad (144)$$

где

$$A_{\text{эл}} = -NkT \ln Q_{\text{эл}}, \quad (145)$$

$$A_{\text{кол}} = -NkT \ln Q_{\text{кол}}, \quad (146)$$

$$A_{\text{вр}} = -NkT \ln Q_{\text{вр}} . \quad (147)$$

Выражение вида (144) справедливо для любой из термодинамических функций. Например, для энтропии

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}} . \quad (148)$$

Для вычисления слагаемых энергии Гельмгольца, как это следует из формул (145)–(147), нужно знать только соответствующую сумму по состояниям молекулы. Такие суммы по состояниям легко вычисляются, если использовать модель "жесткой" (не деформирующейся при вращении) молекулы и допустить, что колебания являются гармоническими. Например, для расчета $Q_{\text{кол}}$ двухатомной молекулы в предположении гармонических колебаний можно использовать формулу (72). Принимая во внимание, что нулевая энергия ε_0 отделена, имеем

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} . \quad (149)$$

Аналогичным образом для нелинейной молекулы из n -атомов, имеющей $3n - 6$ степеней свободы колебательного движения,^{*} получим

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} . \quad (150)$$

В (150) каждую частоту надо принимать во внимание отдельно. При вырождении частот в (150) появятся одинаковые сомножители.

Простые формулы получаются и для $Q_{\text{вр}}$ в предположении жесткого вращения. Так, для двухатомной молекулы, а также линейной многоатомной молекулы с моментом инерции I относительно оси, перпендикулярной линии, соединяющей ядра, для $Q_{\text{вр}}$ получается следующее выражение для энергии:

$$E = B \cdot J(J + 1) ,$$

где $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ – вращательная постоянная, $J = 0, 1, 2, \dots, \infty$ – вращательное квантовое число, а I – момент инерции молекулы.

Каждый вращательный уровень имеет статистический вес $\rho_{\text{вр}} = 2J + 1$. Как и в случае поступательных степеней свободы, вращательные кванты малы, а уровни энергии с малыми значениями квантового числа J вносят малый вклад в статистическую сумму. Поэтому

$$Q_{\text{вр}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \approx \int_0^{\infty} 2J e^{-\frac{BJ^2}{kT}} dJ = \int_0^{\infty} e^{-\frac{BJ^2}{kT}} d(J^2) = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I , \quad (151)$$

^{*}Для линейной молекулы число таких степеней свободы равно $3n-5$, для нелинейной молекулы $3n-6$.

Более точное выражение включает в себя число симметрии, то есть

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi kT}{\sigma h^2} I.$$

где σ – число симметрии*. Для несимметричной двухатомной молекулы оно равно единице, для гомоядерной молекулы, например N_2 , $\sigma=2$. Для многоатомной жесткой молекулы с главными центральными моментами I_A , I_B и I_C $Q_{\text{вр}}$ вычисляют по формуле:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi I_A kT}{h^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_B kT}{h^2}} \sqrt{\frac{2\pi I_C kT}{h^2}}. \quad (152)$$

Формулы (151) и (152) справедливы для не очень низких температур. При низких температурах (например, для метана при 40 К) нужно принимать во внимание ядерный спин с учетом требований симметрии.

Появление чисел симметрии σ обусловлено требованиями симметрии, т.е. известной неразличимостью вращательных состояний, которая уменьшает величину $Q_{\text{вр}}$. Так, гомоядерная двухатомная молекула имеет ось симметрии второго порядка, перпендикулярную оси молекулы. Это значит, что при повороте на 360° молекула два раза примет эквивалентные положения. Следовательно, из суммы по состояниям половину энергетических уровней надо исключить.

Что касается $Q_{\text{эл}}$, то при её вычислении обычно применяется метод непосредственного суммирования, так как электронные уровни разделены значительными интервалами. Суммирование удобнее производить по уровням энергии, записывая $Q_{\text{эл}}$ в виде:

$$Q_{\text{эл}} = \rho_0 + \rho_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + \rho_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots, \quad (153)$$

где $\rho_0, \rho_1, \rho_2, \dots$ – веса (степени вырождения) электронных уровней. В этих весах учитывается и результирующий электронный спин молекулы. Электронные уровни энергии молекулы, как правило, отстоят друг от друга на значительном расстоянии и часто, вычисляя $Q_{\text{эл}}$ по (153) при не очень высоких температурах ($kT \ll \varepsilon_1$), можно пренебречь всеми слагаемыми, за исключением первого. Зная $Q_{\text{эл}}$, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{вр}}$, легко получить формулы для вычисления термодинамической функции газа.

Степени вырождения (вес) ρ электронных уровней энергии, в частности, степень вырождения ρ_0 основного уровня, легко находятся на основании символа (терма) уровня. Так, для электронного уровня энергии атома, обозначенного символом $^M L_J$, где $M = 2S + 1$ – мультиплетность; J – квантовое число общего момента импульса, вес ρ равен $2J + 1$. Для двухатомной или

*Число симметрии σ – общее число независимых перестановок идентичных атомов или групп в молекуле, которое можно осуществить вращением жесткой молекулы как целого.

линейной многоатомной молекулы вес ρ рассчитывается по мультиплетности $M = 2S + 1$, причем для Σ состояний ρ равен M , а для Π , Δ и других состояний он равен $2M$. Вес ρ электронных уровней многоатомных нелинейных молекул согласно теореме Яна – Теллера определяется только мультиплетностью. Ниже приведены значения ρ для молекул: двухатомные и **линейные многоатомные молекулы**:

Символ уровня	$^1\Sigma$	$^2\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Pi$	$^2\Pi$	$^3\Pi$	$^1\Delta$	$^2\Delta$
ρ	1	2	3	2	4	6	2	4

многоатомные нелинейные молекулы:

Символ уровня	1A_1	2A_1	3A_1	1A_2	2A_2	3A_3	1B_1	2B_1	3B_1
ρ	1	2	3	1	2	3	1	2	3

В табл. 1 и 2 приводятся рабочие формулы для вычисления энтропии S_0 и потенциала Φ° для стандартного состояния ($f^\circ = P^\circ = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) одноатомного, двухатомного и многоатомного газов с линейными и нелинейными молекулами.

В формулах табл. 1 и 2 не учитывается вырождение, обусловленное ядерным спином и изотопным составом элементов, так как эти эффекты компенсируются при расчете химических реакций. Для вычисления слагаемых, обусловленных колебательными степенями свободы, имеются таблицы функций Эйнштейна.

Рабочие формулы для вычисления $\Phi^{\circ}(T) = -\frac{G^{\circ}(T) - H^{\circ}(T)}{T}$ идеального газа при стандартных условиях
($f = P^{\circ} = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм) в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний

Газ, состоящий из молекул	$\Phi^{\circ}_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{вр}}(T)$, Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{эл}}(T)$, Дж/(моль·К)
одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 30,476$	—	—	$19,146 \lg \rho_0^*$
двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 30,476$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 11,581$	$\sum_{i=1}^{3n-5} \Phi_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 30,476$	$28,719 \lg T + 9,573 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 12,615$	$\sum_{i=1}^{3n-6} \Phi_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$

Рабочие формулы для вычисления практической энтропии $S^{\circ}(T)$ идеального газа при стандартных условиях
($f = P^{\circ} = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм) в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний

Газ, состоящий из молекул	$S^{\circ}_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{вр}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{эл}}(T)$, Дж/(моль·К)
одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 9,686$	—	—	$19,146 \lg \rho_0^*$
двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 9,686$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 3,268$	$\sum_{i=1}^{3n-5} S_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719 M - 9,686$	$28,719 \lg T + 9,573 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 0,143$	$\sum_{i=1}^{3n-6} S_i(v_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$

Обозначения: М – молекулярная масса; I_A , I_B , I_C – главные моменты инерции молекул, $\text{г} \cdot \text{см}^2$; $(1 \text{ г} \cdot \text{см}^2 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ кг} \cdot \text{м}^2)$; σ – число симметрии; ρ_0 — вес основного электронного состояния.

*Если можно не учитывать возбужденные электронные состояния.

Для вычисления энтальпии и теплоемкостей C_V и C_P в предположении гармонических колебаний и жесткого вращения могут быть получены и формулы, аналогичные формулам для $\Phi^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$, приведенным в табл. 1 и 2. Для газа, построенного из нелинейных многоатомных молекул, если можно не учитывать влияние возбужденных электронных уровней, получаем

$$C_P = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} C\left(\frac{\nu_i}{T}\right), \quad (154)$$

где C_P — молекулярная теплоемкость; $C\left(\frac{\nu_i}{T}\right)$ вычисляется по формуле (79).

Для газа с линейными молекулами вместо (154) имеем

$$C_P = \frac{7}{2}R + \sum_{i=1}^{3n-5} C\left(\frac{\nu_i}{T}\right). \quad (155)$$

Формулу (154) можно вывести, приняв во внимание, что слагаемые теплоемкости, соответствующие поступательному и вращательному движениям, равны $(3/2)R$ каждая, $C_{\text{кол}}$ определяется по формуле Эйнштейна и разность теплоемкостей $C_P - C_V$ равна R .

Для приведенной энтальпии $\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$ газа с нелинейными молекулами аналогично получим

$$\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{H}{T}\left(\frac{\nu_i}{T}\right) = 4R + \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \right)_E \left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (156)$$

При более точных вычислениях термодинамических функций, когда учитывается ангармоничность колебаний, нежесткость вращения, взаимодействие колебаний и вращения и другие эффекты, следует использовать более точные методы расчета суммы по состояниям $Q_{\text{вн}}$ и применять более общие формулы, например, (130) – (140)*.



*См. : Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред В.П.Глушко и др. М. 1978.

Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А., Пономаревой Л.М.- Л.: Химия. 1983.

2. ТЕСТ-ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА"



ВАРИАНТ 1

Задание №1. Выберите формулу, связывающую внутреннюю энергию газов ($U - U_0$) с суммой по состояниям.

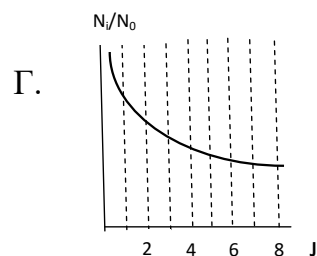
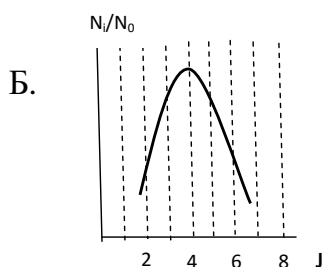
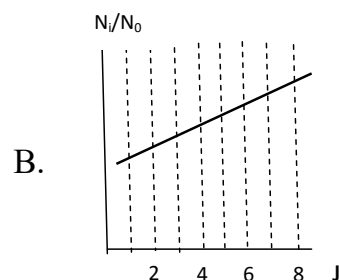
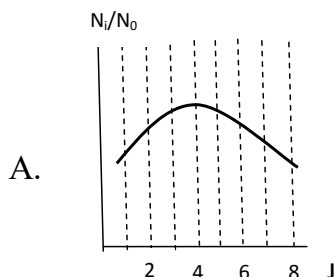
A. $U - U_0 = RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

B. $U - U_0 = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Б. $U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Г. $U - U_0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Задание №2. Изобразите схематически график в координатах $N_i/N_0 = f(j)$, отражающий характер распределения молекул по вращательным квантовым уровням.



Задание №3. Молекулы PCl_3 и NH_3 имеют сходную пирамидальную структуру и одинаковое число внутримолекулярных колебаний. Однако, при 298 К теплоемкость C_V PCl_3 на 36,4 Дж/(моль·град) больше теплоемкости NH_3 . Объясните причину данного расхождения, используя справочные данные.

A. Массы атомов P и Cl больше, чем массы атомов N и H, поэтому момент инерции и вращательная теплоемкость у PCl_3 выше, что сказывается на общей теплоемкости PCl_3 .

B. Молекула PCl_3 тяжелее, чем молекула аммиака, поэтому поступательная составляющая теплоемкости PCl_3 больше.

Б. Межъядерное расстояние в молекуле PCl_3 больше, чем в молекуле аммиака. Это приводит к большей величине

Г. Частоты внутримолекулярных колебаний у молекулы PCl_3 ниже, а следовательно, они дают больший вклад

момента инерции и вращательной в колебательную составляющую теплоемкости, а следовательно, и общей теплоемкости. теплоемкости PCl_3 .

Задание №4. При нагревании двухатомного газа его изохорная колебательная теплоемкость растет и достигает классического предела, равного величине R . Теплоемкость какого из следующих газов: Cl_2 , O_2 , F_2 при нагревании быстрее достигает классического предела.

- А. Колебательные составляющие теплоемкости всех газов достигнут классического предела при одинаковой температуре, так как они двухатомные. Б. F_2 .
В. O_2 .
Г. Cl_2 .

Задание №5. Рассчитайте долю двухатомных молекул, находящихся на низшем колебательном уровне при 1000 К, если характеристическая колебательная температура для этой молекулы равна 500 К.

- А. 0,3935. В. 0,6065.
Б. 0,5062. Г. 0,8054.

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для F_2 при температуре 176,4 К.

- А. 69,5. В. 6950.
Б. $1,38 \cdot 10^{-25}$. Г. 138.

Задание №7. Какая доля общего числа двухатомных, гетероядерных молекул (%) при 1000 К будет находиться на первом колебательном уровне ($V=1$), если молекулу рассматривать как гармонический осциллятор с частотой колебаний $\nu = 4,7 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$?

- А. 9,4 % В. 5,9 %
Б. 4,5 % Г. 2,7 %

Задание №8. Используя справочные данные для молекулы CS_2 , рассчитайте C_p при атмосферном давлении и $T=1000 \text{ K}$.

- А. 52,0 Дж/моль·град. В. 58,5 Дж/моль·град.
Б. 50,2 Дж/моль·град. Г. 62,7 Дж/моль·град.

Задание №9. Волновые числа внутримолекулярных колебаний молекулы H_2S равны 2722, 2739 и 1234 cm^{-1} . Какие из этих колебаний будут давать больший, а какие меньший вклад в величину колебательной составляющей теплоемкости при 1000 К? Расположите волновые числа в порядке убывания вклада.

- А. 2722, 2739, 1214 cm^{-1} . В. 2739, 1214, 2722 cm^{-1} .
Б. 2739, 2722, 1214 cm^{-1} . Г. 1214, 2722, 2739 cm^{-1} .

Задание №10. На основании данных значений вращательной постоянной **B** решите, какое из следующих четырех веществ имеет минимальное значение вращательной составляющей энергии Гельмгольца (**A-A₀**):

Вещество	B ·10 ²² , Дж
CO	0,385
HBr	1,636
HCl	2,121
N₂	0,288

A. N₂	B. HBr
Б. HCl	Г. CO

ВАРИАНТ 2

Задание №1. Выберите формулу Больцмана, отражающую распределение молекул по квантовым энергетическим уровням.

A. $N_i = N_0 \cdot e^{-\varepsilon_i/RT}$	B. $N_i = N_0 \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}$
Б. $N_i = g_i \cdot N_0 \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}$	Г. $N_i = N_0 \cdot e^{-\varepsilon_i/RT}$

Задание №2. Выберите формулу, отвечающую связи теплоемкости газа при постоянном объеме с суммой по состояниям.

A. $C_v = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v$	B. $C_v = R \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + RT \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v$
Б. $C_v = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + 2RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v$	Г. $C_v = RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (\ln T^2)} \right)_v$

Задание №3. Пользуясь справочными данными, оцените, какое из веществ имеет наименьшее значение суммы по состояниям вращательного движения при 400 К: **CO**, **HBr**, **HCl**, **O₂**.

A. CO .	B. HBr .
Б. HCl .	Г. O₂ .

Задание №4. Теплоемкость при постоянном давлении **D₂**, **HD**, **H₂** и **HCl** при 1000 К соответственно равны: 31,66, 30,71, 30,59, 31,24 Дж/(моль·град). Расположите данные вещества в порядке возрастания характеристической температуры (**Θ**).

A. D₂ , HCl , HD , H₂ .	B. H₂ , HD , HCl , D₂ .
Б. Однозначной связи между Θ и теплоемкостью нет, так как в величину теплоемкости входит вращательная составляющая, зависящая от момента инерции данной молекулы.	Г. Дать ответ только на основании значений теплоемкости нельзя. Необходимы данные о частотах колебаний.

Задание №5. Для некоторой двухатомной молекулы сумма по состояниям определяется уравнением: $\ln Z = 20.94 - \ln P + 3.5 \ln T$.

Рассчитайте энтальпию ($H - H_0$) 1 моль данного газа при атмосферном давлении и $T = 1000$ К.

А. $29,10 \cdot 10^3$ кДж/моль.

В. 17,57 кДж/моль.

Б. 29,10 кДж/моль.

Г. 67,01 кДж/моль.

Задание №6. Пользуясь справочными данными, определите долю молекул NI (%), находящихся на нулевом вращательном уровне при 300 К.

А. 5,7 %

В. 6,3 %

Б. 9,8 %

Г. 3,1 %

Задание №7. Почему и как характеристическая колебательная температура зависит от температуры газа?

А. С ростом температуры сначала увеличивается, а потом становится постоянной при достижении классического предела.

Б. Увеличивается с ростом температуры.

В. Уменьшается с ростом температуры.

Г. Не зависит.

Задание №8. Выберите формулу, связывающую энергию Гиббса ($G - G_0$) с суммой по состояниям.

А. $(G - G_0) = RT(1 - \ln Z)$

В. $(G - G_0) = RT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Б. $(G - G_0) = RT(1 + \ln Z)$

Г. $(G - G_0) = -RT \ln Z$

Задание №9. Рассчитайте общую сумму по состояниям для молекул F_2 при атмосферном давлении и $T = 500$ К, если $Z_{\text{пост}} = 3,16 \cdot 10^7$, $Z_{\text{кол}} = 1,07$, статистический вес электронного состояния $g = 2$, а вращательная постоянная равна $1,75 \cdot 10^{-23}$ Дж.

А. $3,16 \cdot 10^7$

В. $2,66 \cdot 10^{10}$

Б. $0,665 \cdot 10^{10}$

Г. $1,35 \cdot 10^{10}$

Задание №10. Рассчитайте теплоемкость (C_p) оксида углерода при атмосферном давлении и температурах 300 и 1000 К, если газ находится в идеальном газовом состоянии, а собственное волновое число молекулы CO равно 2170 см^{-1} .

А. 29,1; 57,8 Дж/(моль·град).

В. 20,8; 27,5 Дж/(моль·град).

Б. 16,6; 29,1 Дж/(моль·град).

Г. 29,1; 33,0 Дж/(моль·град).

ВАРИАНТ 3

Задание №1. Выберите формулу, связывающую энтальпию идеального газа $(H - H_0)_T$ с суммой по состояниям.

А. $(H - H_0)_T = RT \left[1 + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \right]$

В. $(H - H_0)_T = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + RT^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v$

Б. $(H - H_0)_T = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v$

Г. $(H - H_0)_T = RT(1 + \ln Z)$

Задание №2. Выберите формулу, отвечающую связи суммы по состояниям вращательного движения с параметрами состояния и константами двухатомных молекул.

А. $Z_{\text{вращ}} = \frac{h^2 \cdot \sigma}{8\pi I k T}$

В. $Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \cdot \sigma}$

Б. $Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$

Г. $Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi I k T}{h^2 \cdot \sigma}$

Задание №3. При сравнении вращательных составляющих теплоемкости I_2 и HF обнаружено, что для I_2 она постоянна, начиная уже с нескольких градусов абсолютной шкалы температур, а для HF – растет и достигает предельного значения лишь около 100 К. Объясните причину этого факта.

А. Причина в том, что газы, состоящие из гомоядерных молекул, подчиняются классической теории теплоемкости, а газы, состоящие из гетероядерных молекул – нет. Это учитывается числом симметрии – σ .

В. Молекулярный вес $HF=20$, а $I_2=254$. Поэтому для молекулы основной вклад в теплоемкость при всех температурах дает поступательная составляющая, а вращательная равна нулю, т.е. постоянна.

Б. Момент инерции молекулы I_2 очень мал по сравнению с HF . Это приводит к большому расстоянию между вращательными квантовыми уровнями для молекулы I_2 . Для возбуждения вращения этих молекул требуется большая энергия, поэтому молекула I_2 не изменяет свою вращательную энергию и теплоемкость йода практически не зависит от T .

Г. Момент инерции молекулы I_2 примерно в 500 раз больше момента инерции молекулы HF , поэтому квантовые вращательные уровни молекулы I_2 сильно сближены и квантовая природа вращательного движения для этой молекулы в отличие от молекулы HF практически не проявляется.

Задание №4. Волновые числа внутримолекулярных колебаний для H_2S равны 2722, 2739 и 1214 см^{-1} . Какие из этих колебаний будут давать больший, а какие меньший вклад в величину колебательной составляющей теплоемкости при 1000 К? Расположите волновые числа в порядке убывания вклада.

А. Однозначный ответ невозможен без знания степени вырождения каждого из колебаний.

В. В многоатомных молекулах все колебания дают одинаковый вклад в колебательную составляющую теплоемкости, т. к. энергия равномерно распределена по колебательным степеням свободы.

Б. 1214, 2722, 2739.

Г. 2739, 2722, 1214.

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для фтористого водорода при 300 К.

А. $19,8 \cdot 10^{-23}$

В. $9,9 \cdot 10^{-23}$

Б. 9,95

Г. 4,97

Задание №6. Волновое число одного из деформационных колебаний PCl_3 равно 189 см^{-1} . Пользуясь справочными данными, рассчитайте вклад этого колебания в сумму по состояниям и в теплоемкость 1 моль PCl_3 при 544 К.

А. 1,46; 8,14 Дж/(моль·град).

В. 2,54; 24,64 Дж/(моль·град).

Б. 2,54; 8,14 Дж/(моль·град).

Г. 1,02; 8,14 Дж/(моль·град).

Задание №7. Вращательная постоянная молекулы HCl равна $10,6 \text{ см}^{-1}$, а такая же величина для молекулы CO составляет $1,95 \text{ см}^{-1}$. Для какой из этих молекул вращательная составляющая энергии Гельмгольца ($F - F_0$) при одинаковой температуре будет больше?

А. Для HCl .

В. Для CO .

Б. Для CO и HCl вращательная составляющая свободной энергии будет одинаковой, так как она зависит только от температуры газа.

Г. Для ответа на этот вопрос необходимо иметь значение суммы по состояниям вращательного движения как для CO , так и HCl .

Задание №8. Молекулы CCl_4 и CH_4 имеют одинаковое строение – правильный тетраэдр. Однако при 298 К теплоемкости этих веществ в газообразном состоянии сильно отличаются. Укажите вещество, обладающее большей теплоемкостью, и причину расхождения величин теплоемкости.

А. CCl_4 . Частота внутримолекулярных колебаний у CCl_4 ниже, чем у CH_4 , поэтому колебательная составляющая теплоемкости CCl_4 больше.

В. CH_4 . Частота внутримолекулярных колебаний у CH_4 выше, чем у CCl_4 , поэтому колебательная составляющая теплоемкости CH_4 больше.

Б. CCl_4 . Момент инерции CCl_4 больше момента инерции CH_4 , поэтому вращательная и поступательная составляющие теплоемкости CCl_4 больше.

Г. CCl_4 . Молекула CCl_4 обладает большей массой и большим внутримолекулярным расстоянием, поэтому колебательная и поступательная составляющие теплоемкости CCl_4 больше.

Задание №9. Какие данные о молекуле необходимо иметь, чтобы рассчитать сумму по состояниям вращательного движения при данной температуре?

А. Межъядерное расстояние и частота колебаний.

В. Частота колебаний и коэффициент ангармоничности.

Б. Момент инерции и число симметрии.

Г. Вращательное и колебательное квантовые числа.

Задание №10. Выберите формулу для расчета колебательной характеристической температуры, если известно волновое число внутримолекулярных колебаний.

А. $\theta = \frac{h\omega_e c}{k}$.

В. $\theta = \frac{h\omega_e c}{k}$.

Б. $\theta = \frac{h\omega_e c}{2}$.

Г. $\theta = h\omega_e c$.

ВАРИАНТ 4

Задание №1. В чем главный недостаток классической теории теплоемкости?

А. Она не может объяснить, почему при высоких температурах теплоемкость газов постоянна.

В. Она не дает возможность рассчитывать теплоемкость газов при высоких давлениях.

Б. Она не может объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость теплоемкости от температуры.

Г. Она не дает никаких путей для расчета теплоемкости газов.

Задание №2. Как изменится сумма по состояниям колебательного движения при повышенных температурах.

А. Растет.

В. Не изменяется.

Б. Падает.

Г. Растет, достигает максимума при $T=\Theta$, а затем падает.

Задание №3. Характеристическая колебательная температура двухатомной молекулы **X** равна 968 К, а молекулы **Y** – 3450 К. Какая из этих молекул даст больший вклад в колебательную теплоемкость при температуре 2000 К и прочих равных условиях?

А. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как он определяется температурой газа.

В. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как начиная уже с нескольких градусов Кельвина, колебательная теплоемкость достигает классического предела.

Б. Молекула **X**.

Г. Молекула **Y**.

Задание №4. Вращательная постоянная молекулы **CO** равна 1,95 см⁻¹, а молекулы **HCl** – 10,6 см⁻¹. Для какой из этих молекул вращательная составляющая энергии Гельмгольца ($F - F_0$) при одинаковой температуре будет больше?

А. Для решения этой задачи необходимо иметь значение вращательной суммы по состояниям как для **CO**, так и для **HCl**.

В. Для молекул **CO** и **HCl** свободная энергия будет одинакова, так как она зависит только от температуры газа.

Б. Для **HCl**.

Г. Для **CO**.

Задание №5. Рассчитайте долю двухатомных гомоядерных молекул, находящихся при 1000 К на десятом вращательном уровне, если сумма по состояниям вращательного движения равна 55, а энергия вращения молекулы на этом уровне равна $1,38 \cdot 10^{-20}$ Дж.

А. 0,14.
Б. 0,0067.

В. 1,04.
Г. 0,88.

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте колебательную составляющую энтропии сероводорода при 1000 К.

А. 11,7 Дж/(моль·град).
Б. 34,6 Дж/(моль·град).

В. 6,74 Дж/(моль·град).
Г. 6,30 Дж/(моль·град).

Задание №7. Доля невращающихся молекул **HCl** при 300 К составляет 0,051. Рассчитайте долю невращающихся молекул при 510 К.

А. 0,030.
Б. 0,087.

В. 0,772.
Г. 0,051.

Задание №8. Пользуясь справочными данными, рассчитайте колебательные составляющие теплоемкости C_V и энергию Гельмгольца ($A - A_0$) 1 моль двухатомного газа при 800 К, если собственное волновое число для молекул этого газа равно $2775 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

А. 1,418 Дж/(моль·град); 0,058 Дж/моль.
Б. 3,35 Дж/(моль·град); 204 Дж/моль.

В. 9,20 Дж/(моль·град); 916 Дж/моль.
Г. 1,418 Дж/(моль·град); 46,4 Дж/моль.

Задание №9. Объясните причину того, что при 298 К теплоемкость C_V **PCl₃** равна 63,74, а теплоемкость C_V **C₂H₂** равна 35,62 Дж/(моль·град), хотя оба газа четырехатомные.

А. Молекула **PCl₃** имеет 3 степени свободы вращательного движения, а молекула **C₂H₂** только 2, поэтому вращательная постоянная теплоемкость **PCl₃** больше. Кроме того, более низкие частоты колебаний у **PCl₃** дают больший вклад в теплоемкость, чем частоты **C₂H₂**.

Б. Массы атомов **P** и **Cl** больше, чем **C** и **H**, поэтому момент инерции и вращательная теплоемкость **PCl₃** больше.

В. В молекуле **PCl₃** межъядерное расстояние больше, чем в молекуле **C₂H₂**, это приводит к большей величине момента инерции и большей теплоемкости.

Г. Молекула **C₂H₂** линейная, поэтому имеет большее число внутримолекулярных состояний, чем молекула **PCl₃**, а это приводит к снижению колебательной составляющей теплоемкости.

Задание №10. Для молекулы окиси углерода при 278 К сумма по состояниям равна 100, а наибольшее число молекул (8,5 %) находится на вращательном уровне с квантовым числом 7. Как изменится сумма по состояниям и число молекул на этом уровне при повышении температуры?

- А. Сумма по состояниям различается, число молекул уменьшается. В. Сумма по состояниям уменьшится, число молекул увеличится.
- Б. Сумма по состояниям и число молекул увеличивается. Г. Ни сумма по состояниям, ни число молекул не изменится.

ВАРИАНТ 5

Задание №1. Как зависит колебательная составляющая теплоемкости от характеристической температуры газа, если сравнивать различные двухатомные газы при одной и той же температуре?

- А. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость падает. В. Не зависит.
- Б. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость растет. Г. Может расти, может падать, это зависит от диапазона температур.

Задание №2. Какие молекулярные константы необходимо иметь для вычисления колебательной составляющей энергии Гельмгольца ($A - A_0$)_{кол}, двухатомного газа при данной температуре и давлении статистическим методом?

- А. J, ω_e В. B
 Б. J, σ Г. ω_e

Задание №3. Почему доля молекул, расположенных на колебательных уровнях, падает с ростом колебательного квантового числа, а доля молекул, находящихся на вращательных уровнях, проходит через максимум с ростом вращательного квантового числа?

- А. Для колебательного движения имеет место Больцмановское распределение, а для вращательного Максвелл-Больцмановское. В. В пределах статистики Максвелла-Больцмана это явление не может быть объяснено.
- Б. В обоих случаях имеет место распределение по теореме Больцмана. Однако при распределении по вращательным уровням сказывается величина статистического веса ($g=2j+1$), а для колебательного статистический вес уровня всегда равен единице. Г. Такая постановка вопроса неверна, так как распределение по колебательным уровням также может проходить через максимум — это зависит от температуры газа.

Задание №4. Сопоставьте величины вращательной составляющей теплоемкости газообразных C_2H_4 и H_2O при температуре 298 К. У какой молекулы величина больше?

- А. $C_{C_2H_4} = C_{H_2O}$. В. $C_{C_2H_4} = 2C_{H_2O}$.
 Б. $C_{C_2H_4} > C_{H_2O}$. Г. $C_{H_2O} > C_{C_2H_4}$.

Задание №5. Пользуясь справочными данными, определите величину ω_e (в см^{-1}) молекулы Li_2 , если из эксперимента известно, что C_V этого вещества в газообразном состоянии при 1010 К равна 28,924 Дж/(моль·град).

- А. 500 см^{-1} .
Б. 505 см^{-1} .

- В. 3790 см^{-1} .
Г. 351 см^{-1} .

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте внутреннюю энергию ($U - U_0$) (в кДж/моль) Cl_2 при 1000 К.

- А. 38,97 кДж/моль.
Б. 26,25 кДж/моль.

- В. 26,17 кДж/моль.
Г. 5,38 кДж/моль.

Задание №7. Найдите формулу, определяющую связь энтропии с суммой по состояниям.

А. $S_T = RT \ln Z - RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

В. $S_T = RT \ln Z$

Б. $S_T = RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Г. $S_T = R \ln Z + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$

Задание №8. В каком количественном соотношении находятся величины электронной, поступательной, вращательной и колебательной составляющих сумм по состояниям для двухатомной молекулы при комнатной температуре, если основной электронный уровень не вырожден?

- А. $Z_{\text{пост}} < Z_{\text{вращ}} < Z_{\text{кол}} < Z_{\text{эл}}$
Б. $Z_{\text{эл}} < Z_{\text{вращ}} < Z_{\text{кол}} < Z_{\text{пост}}$

- В. $Z_{\text{пост}} > Z_{\text{вращ}} > Z_{\text{кол}} > Z_{\text{эл}}$
Г. $Z_{\text{эл}} > Z_{\text{вращ}} > Z_{\text{кол}} > Z_{\text{пост}}$

Задание №9. Величина $\ln Z$ для молекулы CO при атмосферном давлении и $T = 1000$ К равна 25,5307. Тангенс угла наклона кривой $\ln Z = f(T)$ при постоянном объеме и 1000 К равен $2,5 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте мольную энтропию CO .

- А. 212,270 Дж/(моль·град).
Б. 233,056 Дж/(моль·град).

- В. 20,786 Дж/(моль·град).
Г. 191,484 Дж/(моль·град).

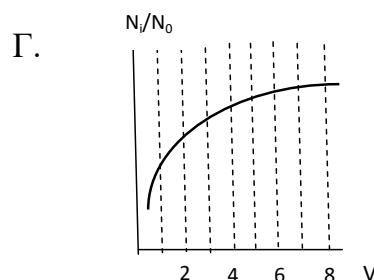
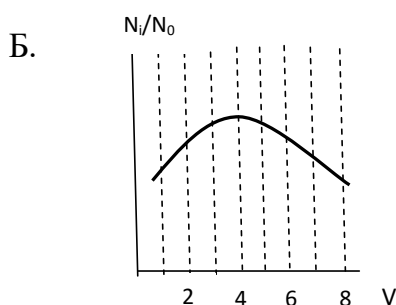
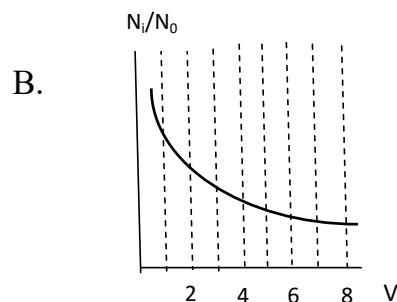
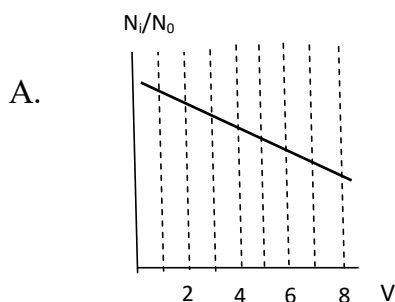
Задание №10. Пользуясь справочными данными, рассчитайте теплоемкость SO_2 при постоянном объеме и 433 К.

- А. 10,95 Дж/моль·град.
Б. 36,03 Дж/моль·град.

- В. 31,80 Дж/моль·град.
Г. 44,20 Дж/моль·град.

ВАРИАНТ 6

Задание №1. Изобразите схематически график в координатах $N_i/N_0=f(V)$, отражающий характер распределения молекул по колебательным квантовым уровням.



Задание №2. Выберите формулу для расчета доли молекул на данном вращательном уровне.

А. $\frac{N_i}{N_0} = g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

В. $\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

Б. $\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

Г. $\frac{N_i}{N_0} = \frac{Z}{g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$

Задание №3. Характеристическая температура газообразных K_2 и I_2 соответственно равны 134 К и 308 К. Какой из этих газов дает больший вклад колебательной энергии в общий запас внутренней энергии при температуре 298 К?

А. K_2 .

В. Вклады обоих газов одинаковы.

Б. I_2 .

Г. Чтобы рассчитать вклады, необходимо знать величину производной $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$.

Задание №4. Почему для двухатомных молекул CO и N_2 при почти равных значениях моментов инерции (расхождение величин 5 %) и при одной и той же температуре суммы по состояниям вращательного движения отличаются почти в 2 раза?

А. Причина в том, что формула для расчета суммы по состояниям вращательного движения неточна, что и приводит к большей погрешности
Б. $\sigma_{\text{CO}} = 1$, $\sigma_{\text{N}_2} = 2$

В. Причина в различных числах симметрии для этих молекул

Г. В рамках статистики Больцмана это различие объяснено быть не может

Задание №5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте ω_e (в см^{-1}) молекулы **DO**, если известно, что внутренняя энергия ($U - U_0$) этого вещества в газообразном состоянии при 1000 К равна 27,62 кДж/моль.

А. 6259 см^{-1} .
Б. 2360 см^{-1} .

В. 1620 см^{-1} .
Г. 2070 см^{-1} .

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте теплоемкость (C_p) **HI** при 756 К.

А. 33,05 Дж/(моль·град).
Б. 40,27 Дж/(моль·град).

В. 2,05 Дж/(моль·град).
Г. 31,13 Дж/(моль·град).

Задание №7. При температуре 254 К теплоемкости **N₂O** и **NO₂** равны. В то же время колебательная теплоемкость **N₂O** больше таковой для **NO₂**. Объясните: а) почему теплоемкости одинаковые; б) чему равна разность колебательных теплоемкостей **N₂O** и **NO₂**?

А. Молекула **N₂O** линейна и имеет 2 степени свободы вращательного движения. Молекула **NO₂** нелинейная и имеет 3 степени свободы вращательного движения, поэтому вращательная составляющая теплоемкости **N₂O** больше, чем для **NO₂** на $(1/2)R$, т.е. на 4,16 Дж/моль·град. Данная величина и будет равна разности колебательных составляющих теплоемкости.

Б. Молекула **N₂O** линейна, имеет 2 степени свободы вращательного движения. Молекула **NO₂** нелинейная, имеет 3 степени свободы вращательного движения, поэтому вращательная составляющая теплоемкости **N₂O** больше, чем для **NO₂** на R , (8,31 Дж/моль·град). Эта величина и будет равна разности колебательных составляющих теплоемкости.

В. Масса **NO₂** больше массы молекулы **N₂O** при приблизительно одинаковых внутримолекулярных расстояниях. Следовательно, **NO₂** имеет больший момент инерции и меньшую вращательную составляющую теплоемкости. Без расчета моментов инерции нельзя определить разность вращательных составляющих теплоемкости.

Г. Масса **N₂O** больше массы молекулы **NO₂** следовательно поступательная составляющая теплоемкости **NO₂** больше таковой для **N₂O**. Без разности поступательных составляющих теплоемкости нельзя определить разность колебательных составляющих теплоемкости.

Задание №8. Как зависит колебательная составляющая суммы по состояниям от частоты колебаний атомов в молекуле при данной температуре?

- А. Чем больше частота, тем больше сумма по состояниям/
 Б. Чем больше частота, тем меньше сумма по состояниям/
 В. Не зависит, если температура не меняется/
 Г. С ростом частоты колебаний сумма по состояниям может расти, может и падать все зависит от температуры газа/

Задание №9. От каких параметров состояния и молекулярных констант зависит сумма по состояниям поступательного движения газа в идеальном состоянии?

- А. M, I, T
 Б. I, P, T
 В. ω_e, V, T
 Г. M, P, T

M - молекулярная масса, I – момент инерции, T – температура, P – давление, V – объем, ω_e – собственная частота

Задание №10. Чему равна сумма по состояниям электронного движения, если электроны не вырождены.

- А. $Z_{эл} = g_{эл} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{эл}}{kT}}$
 Б. $Z_{эл} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{эл}}{kT}}$
 В. $Z_{эл} = g_{эл}$
 Г. $Z_{эл} = e^{-\frac{\varepsilon_{эл}}{kT}}$

ВАРИАНТ 7

Задание №1. Какие из перечисленных термодинамических функций ($U - U_0$), ($A - A_0$), ($G - G_0$) можно рассчитать, если известна только величина суммы по состояниям для данных условий, но отсутствует уравнение зависимости суммы по состояниям от температуры?

- А. ($A - A_0$), ($G - G_0$).
 Б. Все функции.
 В. ($H - H_0$), S , ($U - U_0$).
 Г. Ни одной функции рассчитать нельзя.

Задание №2. Зависит ли сумма по состояниям от природы вещества и температуры?

- А. Зависит только от температуры.
 Б. Зависит и от температуры, и от природы вещества.
 В. Зависит только от природы вещества.
 Г. Не зависит и от температуры, и от природы вещества.

Задание №3. Расположите газообразные Cl_2 , HCl , K_2 , O_2 в порядке возрастания колебательной составляющей теплоемкости при 1000 К.

- А. HCl, O_2, K_2, Cl_2
 Б. HCl, Cl_2, O_2, K_2
 В. K_2, Cl_2, O_2, HCl
 Г. HCl, O_2, Cl_2, K_2

Задание №4. Рассчитайте C_p газообразного йода при 342 К, если его характеристическая температура равна 308 К.

А. 7,774 Дж/(моль·град).

В. 53,12 Дж/(моль·град) .

Б. 28,56 Дж/(моль·град).

Г. 36,87 Дж/(моль·град).

Задание №5. Вращательная постоянная молекулы **NO** равна $3.37 \cdot 10^{-23}$ Дж. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для этой молекулы и вращательную составляющую внутренней энергии для 1 моль **NO** при 337 К

А. 138; 2.8 кДж/моль

В. $3.1 \cdot 10^5$; 16.3 кДж/моль

Б. 0.15; 8.31 кДж/моль

Г. 138; 8.31 кДж/моль

Задание №6. При сравнении теплоемкости двуокиси углерода и сернистого газа при 300 К обнаруживается, что колебательная составляющая теплоемкости **CO₂** превышает таковую для сернистого газа. В то же время общая теплоемкость при этой температуре для **SO₂** больше, чем для **CO₂**. Объясните причину этого расхождения.

А. Молекулярные веса **SO₂** (64) и **CO₂** (44) различаются на 20 единиц. Сумма по состояниям поступательного движения, а следовательно, и поступательная составляющая теплоемкости пропорциональна массе молекулы. Поэтому теплоемкость сернистого газа больше.

В. При 500 К для молекулы **SO₂** начинает сказываться вклад электронной составляющей теплоемкости, чего не наблюдается для **CO₂**

Б. Межъядерное расстояние в молекуле **CO₂** равно 1,13 ангстрем, а в молекуле **SO₂** – 1,45 ангстрем. Поэтому для **SO₂** значение момента инерции, суммы по состояниям вращательного движения и вращательная составляющая теплоемкости будут больше, чем для **CO₂**, что сказывается на общей теплоемкости.

Г. Молекула **SO₂** имеет три степени свободы вращательного движения, а молекула **CO₂** вследствие своей линейности только 2. Поэтому вращательная составляющая теплоемкости **SO₂** на $(1/2)R$ больше, чем для **CO₂**, что и сказывается на общей величине теплоемкости.

Задание №7. Пользуясь справочными данными, рассчитайте колебательные составляющие внутренней энергии и энтропию (в расчете на 1 моль) газообразной серы **S₂** при 500 К.

А. 1226 Дж/моль; 3,55 Дж/(моль·град).

В. 5264 Дж/моль; 17,29 Дж/(моль·град).

Б. 2.435 Дж/моль; 3,55 Дж/(моль·град).

Г. 5,85 Дж/моль; 3,55 Дж/(моль·град).

Задание №8. Вращательная постоянная молекулы **¹⁹F⁷⁹Br** $8,22 \cdot 10^{-24}$ Дж. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения и долю молекул (в %), находящихся на десятом вращательном уровне при 500 К.

А. 839,7; 0,1 %.

В. 839,7; 2,2 %.

Б. 420,0; 4,4 %.

Г. 839,7; 1,85 %.

Задание №9. Молекула **HI**, находящаяся на вращательном уровне $j=7$, и молекула **CO**, находящаяся на вращательном уровне $j=13$, имеют одинаковую энергию вращения. В каком соотношении находятся степени вырождения (g) для этих молекул на указанных уровнях?

А. $g_{CO} = (5/9) \cdot g_{HI}$

Б. $g_{CO} = (9/5) \cdot g_{HI}$

В. $g_{CO} = (13/7) \cdot g_{HI}$

Г. $g_{CO} = g_{HI}$

Задание №10. Характеристическая колебательная температура для молекулы **X** равна 963 К, а молекулы **Y** – 3450 К. Какая из этих молекул даст больший вклад в колебательную теплоемкость при температуре газа 1000 К и прочих равных условиях?

А. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как он определяется только температурой.

Б. Молекула **Y**.

В. Вклад обеих молекул будет одинаковым, так как начиная уже с нескольких градусов Кельвина колебательная теплоемкость достигает классического предела.

Г. Молекула **X**.

ВАРИАНТ 8

Задание №1. Как изменяется число молекул на нулевом колебательном уровне при повышении температуры?

А. Может расти, может и падать в зависимости от того, как меняется с ростом температуры сумма по состояниям.

Б. Остается постоянной.

В. Растет.

Г. Падает.

Задание №2. Выберите формулу, связывающую электронную составляющую суммы по состояниям с молекулярными константами при нормальных (вблизи 298 К) температурах: **I** – момент инерции, **S** – суммарный спин молекулы, ε_i – энергия электронного уровня, g_i – вырождение (статистический вес) электронного уровня.

А. $Z_{эл} = \sum g_{эл} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{эл}}{kT}}$

Б. $Z_{эл} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$

В. $Z_{эл} = 2g_{эл} + 1$

Г. $Z_{эл} = 2S + 1$

Задание №3. При 298 К теплоемкость (C_p) газообразных **PCl₃** и **CH₄** соответственно равны: 72,05 и 35,79 Дж/(моль·град). Какая из составляющих теплоемкости (поступательная, вращательная, колебательная, электронная) дает столь значительное расхождение в значении теплоемкости при постоянном давлении? Приведите объяснение.

А. Колебательная. Частоты внутримолекулярных колебаний **PCl₃** меньше частот внутримолекулярных колебаний **CH₄**.

В. Вращательная. Момент инерции **PCl₃** больше момента инерции **CH₄**.

Б. Поступательное. Молекулярный вес PCl_3 больше молекулярного веса CH_4 . Г. Электронная, так как электроны молекулы PCl_3 возбуждаются легче.

Задание №4. Момент инерции молекулы I_2 в 2,17 раза больше момента инерции молекулы Br_2 . В каком количественном соотношении будут находиться доли невращающихся молекул этих газов при одинаковой температуре?

- А. Для Br_2 эта доля в 2,17 раза больше, В. Для Br_2 и I_2 эти доли равны. чем для I_2 .
Б. Для Br_2 эта доля в 2,17 раза меньше, Г. Для Br_2 эта доля в 4,34 раза больше, чем для I_2 .

Задание №5. Вращательная постоянная молекулы HBr $1,68 \cdot 10^{-22}$ Дж. Рассчитайте вращательную сумму по состояниям молекулы HBr , вращательную составляющую внутренней энергии и теплоемкости 2 моль HBr при 500 К

- А. 12,31; 2434 Дж/моль; 8,314 В. 73,86; 2434 Дж/моль; 8,314 Дж/(моль·град).
Б. 24,65; 2434 Дж/моль; 8,314 Г. 24,65; 3741 Дж/моль; 10,81 Дж/(моль·град).

Задание №6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям колебательного движения для молекулы HI и долю молекул HI (в %) на нулевом колебательном уровне при 2080 К.

- А. 1,25; 80 %. В. 1,92; 98 %.
Б. 1,6; 62,5 %. Г. 1,25; 88 %.

Задание №7. Пользуясь справочными данными о константах молекулы F_2 , рассчитайте теплоемкость (C_V) при 500 К.

- А. 38,72 Дж/(моль·град). В. 25,54 Дж/(моль·град).
Б. 33,69 Дж/(моль·град). Г. 4,76 Дж/(моль·град).

Задание №8. Пользуясь справочными данными, рассчитайте сумму по состояниям колебательного движения для молекулы Cl_2 при 1000 К. Определите колебательную составляющую энтропии 1 моль Cl_2 при данной температуре.

- А. 1,80; 10,26 Дж/(моль·град). В. 1,80; 39,00 Дж/(моль·град).
Б. 1,18; 10,26 Дж/(моль·град). Г. 1,22; 39,00 Дж/(моль·град).

Задание №9. Почему для двухатомных молекул N_2 и NO при различии в моментах инерции в 10 % вращательная сумма по состояниям при одной и той же температуре отличается более, чем в 2 раза?

- А. В рамках статистики Максвелла-Больцмана это явление не может быть объяснено. В. Это объясняется различием в числах симметрии этих молекул: $\sigma_{\text{N}_2}=1$, $\sigma_{\text{NO}}=2$.

Б. Формула для расчета вращательной суммы по состояниям – приближенная, что и является причиной расхождения.

Г. Это объясняется различием в числах симметрии этих молекул: $\sigma_{\text{N}_2}=2$, $\sigma_{\text{NO}}=1$.

Задание №10. Газообразные **HCl** и **DCl** нагреты до температуры 298 К. Межъядерное расстояние в той и другой молекуле одинаково. Для какого из этих газов число вращательно-возбужденных молекул будет меньше и почему?

А. Для обоих газов одинаково, так как N_0 зависит только от температуры.

В. Для обоих газов одинаково, так как равны межъядерные расстояния.

Б. Для **DCl**, так как $I_{\text{DCl}} > I_{\text{HCl}}$.

Г. Для **HCl**, так как $I_{\text{DCl}} > I_{\text{HCl}}$.

ВАРИАНТ 9

Задание №1. Выберите общее математическое выражение для суммы по состояниям.

А. $Z = \sum e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}}$

В. $Z = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$

Б. $Z = \frac{kT}{B\sigma}$

Г. $Z = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}}$

Задание №2. Какой вклад в общую изохорную теплоемкость [в Дж/(моль·град)] дает, согласно классической теории, одна степень свободы молекулярного движения?

А. 8,314 Дж/(моль·град).

В. 4,15 Дж/(моль·град).

Б. 16,62 Дж/(моль·град).

Г. 2,08 Дж/(моль·град).

Задание №3. Суммы по состояниям вращательного движения гетероядерной (1) и гомоядерной молекулы (2) равны при одинаковой температуре. В каком соотношении находятся их вращательные постоянные?

А. $B_1 = 2B_2$

В. $B_1 = B_2$

Б. $2B_2 = B_1$

Г. $B_1 = 4B_2$

Задание №4. Пятиатомная молекула **XU₄** имеет 4 типа колебаний, характеристические температура и степень вырождения которых приведены ниже:

Тип колебаний / степень вырождения	$\nu_1 / 1$	$\nu_2 / 2$	$\nu_3 / 2$	$\nu_4 / 3$
Θ , К	650	300	1160	400

Оцените какое из колебаний дает наибольший вклад в теплоемкость газа **XU₄** при 1000 К? Воспользуйтесь справочными данными значений функций Эйнштейна.

А. ν_4

В. ν_3

Б. ν_1

Г. ν_2

Задание №5. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения линейной молекулы **CO₂** при 500 К, если межъядерное расстояние в этой молекуле составляет $1,13 \cdot 10^{-10}$ м.

А. 421
Б. 842

В. 372
Г. 744

Задание №6. Для некоторой двухатомной молекулы сумма по состояниям при 1000 К составляет 10^{10} . Рассчитайте энергию Гиббса ($G - G_0$) 1 моль данного двухатомного газа.

А. -199,759 кДж/моль.
Б. 185,131 кДж/моль.

В. -85,14 кДж/моль.
Г. -183,131 кДж/моль.

Задание №7. Как меняется величина суммы по состояниям с ростом температуры?

А. Растет.
Б. Падает.

В. Не меняется.
Г. Растет, проходит через максимум, а затем падает.

Задание №8. Как связана полная сумма по состояниям молекулы с отдельными составляющими поступательного, вращательного, колебательного, электронного движений ($Z_{\text{пост}}$, $Z_{\text{вращ}}$, $Z_{\text{кол}}$, $Z_{\text{эл}}$)?

А. $Z_{\text{общ}} = Z_{\text{пост}} + Z_{\text{вращ}} + Z_{\text{кол}} + Z_{\text{эл}}$

В. $Z_{\text{общ}} = g_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{пост}} + g_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{вращ}} + g_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{кол}} + g_{\text{эл}} \cdot Z_{\text{эл}}$

Б. $Z_{\text{общ}} = (g_{\text{пост}} + g_{\text{вращ}} + g_{\text{кол}} + g_{\text{эл}}) Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{эл}}$

Г. $Z_{\text{общ}} = g_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{пост}} + g_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{вращ}} + Z_{\text{кол}} + g_{\text{эл}} \cdot Z_{\text{эл}}$

Задание №9. Выберите формулу для расчета энергии Гельмгольца ($A - A_0$) газа через сумму по состояниям.

А. $A - A_0 = RT \ln Z$
Б. $A - A_0 = -RT \ln Z$

В. $A - A_0 = RT(1 - \ln Z)$
Г. $A - A_0 = -RT(1 - \ln Z)$

Задание №10. Как зависит сумма по состояниям вращательного движения от момента инерции молекулы?

А. Падает с ростом момента инерции.
Б. Увеличивается с ростом момента инерции.

В. Не зависит.
Г. Может как расти, так и падать, все зависит от числа симметрии молекулы.

ВАРИАНТ 10

Задание №1. Какие значения может иметь величина суммы по состояниям поступательного движения?

А. От 1 до бесконечности
Б. от 0 до бесконечности

В. от 0 до 10^{10}
Г. от 1 до 10^{10}

Задание №2. Рассчитайте $Z_{\text{вращ}}$ для молекулы F_2 при 300 К, если для этой молекулы при 500 К $Z_{\text{вращ}} = 197,4$.

А. $1,08 \cdot 10^5$

В. $1,185 \cdot 10^2$

Задание №3. Окись углерода и азот состоят из двухатомных молекул с одинаковым молекулярным весом (28) и практически одинаковыми моментами инерции и теплоемкостями при 298 К – $(7/2)R$. Будут ли различаться их суммы по состояниям при этой температуре и почему?

А. Не будут, так как суммы по состояниям двухатомных газов зависит только от температуры.

Б. Будут вследствие разницы в колебательных суммах по состояниям: для CO и N₂ частоты колебаний различаются.

В. Не будут вследствие полной тождественности всех молекулярных констант.

Г. Будут вследствие различия во вращательных суммах по состояниям: из-за разницы в числе симметрии $\sigma_{\text{вращ}}$ для CO будет в 2 раза больше, чем для N₂.

Задание №4. Вращательная постоянная молекулы HCl в два раза больше вращательной постоянной для молекулы HF. Какой из этих газов при одинаковой температуре будет иметь меньше вращающихся молекул?

А. Для решения вопроса необходимо знать величину вращательной суммы по состояниям для того и другого газа.

Б. HF.

В. Доля невращающихся молекул будет одинаковой для обоих газов.

Г. HCl.

Задание №5. Как зависит сумма по состояниям от статистического веса (степени вырождения) данного энергетического уровня?

А. С ростом статистического веса сумма по состояниям растет.

Б. С ростом статистического веса сумма по состояниям падает.

В. Не зависит.

Г. Общей закономерности нет. Все зависит от вида молекулярного движения.

Задание №6. Пользуясь справочными данными о константах молекулы кислорода рассчитайте S_r и $(U - U_0)$ 1 моль данного двухатомного газа при 1510 К.

А. 27,74 Дж/(моль·град); 36,8 кДж/моль

Б. 36,05 Дж/(моль·град); 3,58 кДж/моль

В. 27,74 Дж/(моль·град); 3,58 кДж/моль

Г. 36,04 Дж/(моль·град); 36,8 кДж/моль

Задание №7. Вращательная постоянная молекулы NO равна $3,37 \cdot 10^{-23}$ Дж. Рассчитайте сумму по состояниям вращательного движения для этой молекулы и вращательную составляющую внутренней энергии для 1 моль NO при 337 К.

А. 138; 2,8 кДж/моль.

Б. 0,15; 8,31 кДж/моль.

В. $3,1 \cdot 10^5$; 16,3 кДж/моль.

Г. 138; 8,31 кДж/моль.

Задание №8. Молекулы PCl_3 и NH_3 имеют сходную пирамидальную структуру и одинаковое число внутримолекулярных колебаний. Однако, при 298 К теплоемкость C_V PCl_3 на 36,4 Дж/(моль·град) больше теплоемкости NH_3 . Объясните причину данного расхождения используя справочные данные.

А. Массы атомов **P** и **Cl** больше, чем массы атомов **N** и **H**, поэтому момент инерции и вращательная теплоемкость у PCl_3 выше, что сказывается на общей теплоемкости PCl_3 .

В. Молекула PCl_3 тяжелее, чем молекула аммиака, поэтому поступательная составляющая теплоемкости PCl_3 больше.

Б. Межъядерное расстояние в молекуле PCl_3 больше, чем в молекуле аммиака. Это приводит к большей величине момента инерции и вращательной теплоемкости, а следовательно, и общей теплоемкости PCl_3 .

Г. Частоты внутримолекулярных колебаний у молекулы PCl_3 ниже, а следовательно, они дают больший вклад в колебательную составляющую теплоемкости.

Задание №9. Пользуясь справочными данными, оцените, какое из веществ имеет наименьшее значение суммы по состояниям вращательного движения при 400 К: **CO**, **HBr**, **HCl**, **O₂**.

А. **CO**
Б. **HCl**

В. **HBr**
Г. **O₂**

Задание №10. Как зависит колебательная составляющая теплоемкости от характеристической температуры газа, если сравнивать различные двухатомные газы при одной и той же температуре?

А. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость падает.
Б. Не зависит.

В. С ростом характеристической температуры колебательная теплоемкость растет.
Г. Может расти, может падать, это зависит от диапазона температур.

Оценка ответов на вопросы тест-заданий с учетом их сложности:

№ пункта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число очков	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3

Всего – 25 очков – 100 баллов – "отлично", 20 очков – 80 баллов – "хорошо", 15 очков – 60 баллов – "удовлетворительно"

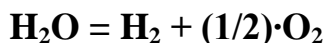


3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Задача 1. Вычислить теплоемкость и энтропию газообразного SiCl_4 при 1000 К и нормальном атмосферном давлении в предположении гармонических колебаний и жесткого вращения, при расчете используйте, данные таблиц приведенных в конце пособия.

Задача 2. Рассчитайте ряд величин для молекул C_2H_4 при 298 К: $U^0_{\text{пост}}$, $C^0_{\text{Vпост}}$, $H^0_{\text{пост}}$, $C^0_{\text{Рпост}}$, $S^0_{\text{пост}}$, $[(G^0 - H^0_0) / T]_{\text{пост}}$

Задача 3. Рассчитайте равновесие реакции:

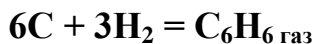


при $T = 1000; 1500; 2000; 2500; 3000$ по данным, приведенным в таблице, если тепловой эффект реакции при 298 К равен 57798.

Вещество	f	i	Θ	C_p
H_2	-3.357	1.5	6130	$6.62 + 0.80 \cdot 10^{-3} \cdot T$
O_2	0.5330	2.5	2224	$6.25 + 2.746 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.770 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
H_2O	-1.775	3.5	2290, 5730, 5510	$8.22 + 0.15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.34 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Задача 4. Рассчитать стандартную энтропию этилена, если: $(I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{3/2} = 17.30 \cdot 10^{-40} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$, $\sigma = 4$ и $\Theta = 1186; 1350; 1366 (2); 1581; 1929; 2076; 2333; 4295; 4340; 4412; 4461$.

Задача 5. Для реакции:



найти $\Delta G^0 = f(T)$ и ΔG^0_{1000} , если для жидкого бензола $\Delta G^0_{298} = 29730$, давление насыщенного пара бензола при 298 К равно 94.5 мм и $\Delta H^0_{\text{C}_6\text{H}_6 \text{ пар}} = 8040$.

Задача 6. Для CO , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Общую сумму по состояниям системы;
2. Составляющие внутренней энергии – поступательную, вращательную и колебательную;
3. $(U^0_T - U^0_0)$.



Задача 7. Для СО, находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Значения теплоемкости – C_p и C_v ;
2. Составляющие энтропии – поступательную, вращательную и колебательную;
3. S^0_T ;
4. Общую сумму по состояниям системы.

Задача 8. Рассчитайте ряд термодинамических величин для молекул C_2H_4 при 298 К: $(U^0 - H^0_0)_{\text{вращ}}$, $C^0_{\text{Рвращ}}$, $S^0_{\text{вращ}}$, $[(G^0 - H^0_0) / T]_{\text{вращ}}$

Задача 9. Для СО, находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Составляющие энтальпии – поступательную, вращательную и колебательную;
2. $(H^0_T - H^0_0)$;
3. Составляющие энергии Гельмгольца – поступательную, вращательную и колебательную.

Задача 10. Для СО, находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Составляющие энергии Гиббса – поступательную, вращательную и колебательную;
2. $(G^0_T - G^0_0)$;
3. Составляющие функции – $[(G^0_T - H^0_0)] / T$ – поступательную, вращательную и колебательную;
4. Общую сумму по состояниям для $[(G^0_T - H^0_0)] / T$.

Задача 11. Для NH_3 , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении определите:

1. Внутреннюю энергию – $(U^0_T - U^0_0)$;
2. Значение теплоемкости – C_p ;
2. Значение энтропии – S^0_T ;
4. Функцию $[(G^0_T - H^0_0)] / T$.

Задача 12. Рассчитайте энтропию газообразного HCl , находящегося в состоянии идеального газа, при температуре 500 К и нормальном давлении, молярная масс газа равна 36.47.



4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ И ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА"

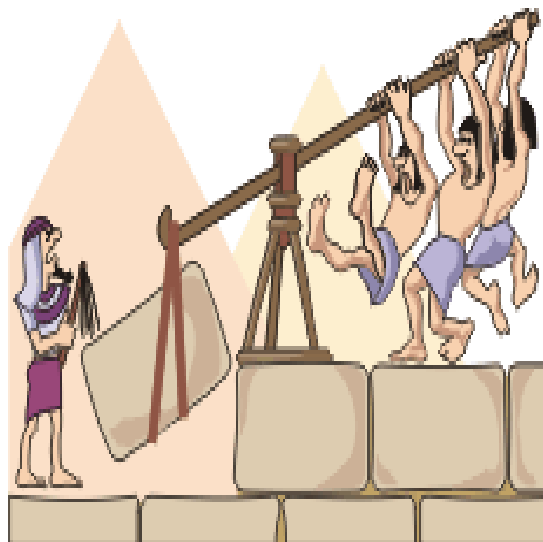
1. Статистическая термодинамика и ее назначение.
2. Макро- и микросостояние системы. Характеристики состояний, подходы к их описанию.
3. Понятия: фазовое пространство, фазовая точка, фазовая траектория.
4. Квантовые статистики. Положения, определяющие каждую из них.
5. Квантовая статистика Больцмана. Закон Максвелла распределения молекул по квантовым состояниям.
6. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Энштейна.
7. Статистический характер второго закона термодинамики.
8. Сумма по состояниям системы и сумма по состояниям частицы, связь между ними.
9. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы. Общие подходы.
10. Энергия Гельмгольца и ее связь с суммой по состояниям системы.
11. Расчет термодинамических функций идеального газа в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний молекул.
12. Расчет числа молекул по энергиям с учетом статистического веса квантового уровня.
13. Расчет энтропии для различимых и неразличимых частиц.
14. Расчет энтропии через большую сумму по состояниям молекулы.
15. Энтропия поступательного движения – формула Закура-Тетроде.
16. Расчет энтропии для различных видов движения: поступательного, колебательного, вращательного.
17. Учет вклада в теплоемкость различных составляющих внутренней энергии.
18. Расчет внутренней энергии для 1 моль идеального газа: учет вкладов различных видов движения при расчете внутренней энергии.
19. Значения приведенной энергии Гиббса для различных видов движения.
20. Сумма по состояниям вращательного и поступательного движения.
22. Сумма по состояниям электронного и колебательного движения
24. Большая сумма по состояниям идеального газа.
25. Переход от большой суммы по состояниям идеального газа к сумме по состояниям молекулы.



5. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Используя различные высказывания ученых, писателей, философов о науке* составьте эссе на тему:

1. *Значение науки для развития цивилизации*
2. *Где начало и конец познания?*
3. *Что есть истина, и где она скрывается?*
4. *Теория и практика как единое целое в поиске истины*
5. *Что мы знаем и не знаем об окружающем нас мире*
6. *Научный поиск и выбор пути познания*
7. *Произвольная тема*



ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. Физическая химия. М. : Химия. 2012. 840 с.
2. М.Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. М. : Либроком. 2012. 583 с.
3. М.Х. Карапетьянц. Примеры и задачи по химической термодинамике. М. : Либроком. 2012. 304 с.
4. В.В. Буданов, А.И. Максимов. Химическая термодинамика. М. : Академкнига. 2007. 312 с.
5. И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный : Интеллект. 2010. 504 с.
6. Физическая химия / Под редакцией К.С. Краснова. М. : ВШ. 1995. 512 с.
7. Основы квантостатистического расчета термодинамических функций по молекулярным постоянным / Под К.Н. Белоногова. Иваново. ИГХТУ. 1981. 64 с.
8. Контрольные задания по физической химии / Под редакцией С.Ф. Белевского. М. : МГУ. 1978. 50 с.
9. В.А. Кожеуров. Статистическая термодинамика. М. : Металлургия. 1975. 175 с.



ПРИЛОЖЕНИЕ

Рабочие формулы для расчета термодинамических функций по молекулярным постоянным

Величина	Расчетная формула
1	2
Расчет числа молекул по энергиям с учетом статистического веса квантового уровня	$N_i = N_0 g_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{N_{\text{Ав}}}{\sum_i (g_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT})} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ <p>при T=0 К:</p> $N_{\text{Ав}} = \sum_i N_i = N_0 \left(1 + g_1 \cdot e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 \cdot e^{-\varepsilon_2/kT} + g_3 \cdot e^{-\varepsilon_3/kT} + \dots \right)$ <p>при температуре, стремящейся к бесконечности, молекулы распределены равномерно:</p> $N_{\text{Ав}} = \sum_i N_i = N_0 + N_0 + N_0 + \dots,$ <p>число молекул (N₀) при 0 К не равно числу молекул (N₀) при температуре, стремящейся к бесконечности</p>
Связь энтропии с термодинамической вероятностью	$S = k \ln W$
Расчет энтропии для неразличимых частиц	$S_{\text{неразл}} = k \ln \Pi \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right)$
Расчет энтропии для различимых частиц	$S_{\text{разл}} = \frac{1}{k} \left[N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) \right]$
Расчет энтропии через большую сумму по состояниям молекулы	$S = k \sum N \left(\ln \frac{Z \cdot e}{N_{\text{Ав}}} \right) + \frac{\sum \varepsilon_i N_i}{T}$
Энтропия поступательного движения – формула Закура-Тетроде	$S_{\text{итн}} = 3/2(R \ln M) + 3/2(R \ln T) - R \ln p + 172,13$
Стандартная энтропия поступательного движения	$S_{\text{итн}}^0 = 3/2(R \ln M) + 3/2(R \ln T) + 76,34$

1	2
Энтропия колебательного движения	$S_{\text{кол}} = -R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) + R \left(\frac{\theta}{T} \right) \frac{1}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)}$
Энтропия колебательного движения при умеренных температурах	$S_{\text{кол}} = R \left(\frac{\theta}{T} \right) e^{-\frac{\theta}{T}}$
Энтропия вращательного движения	$S_{\text{вращ}} = R \left(\ln \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I + 1 \right) = R \ln Q_{\text{вращ}} + \frac{(U - U_0)_{\text{вращ}}}{T}$
Вклад поступательного движения в теплоемкость 1 моль идеального газа	$C_{V\text{пост}} = R \ln \left(\frac{\partial U_{\text{пост}}}{\partial T} \right) = 3/2R$
Вклад вращательного движения в теплоемкость 1 моль идеального газа	$C_{\text{вращ}} = \frac{\partial (U - U_0)_{\text{вращ}}}{\partial T} = R$
Внутренняя энергия поступательного движения	$(U - U_0)_{\text{пост}} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{2\pi km}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} T^{3/2}}{\partial T} \right]_V = RT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V$
Внутренняя энергия 1 моль идеального газа поступательного движения	$(U - U_0)_{\text{пост}} = 3/2RT$
Внутренняя энергия колебательного движения	$(U - U_0)_{\text{кол}} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} \right) = R \frac{\theta \cdot e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = R \frac{\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}$
Внутренняя энергия вращательного движения	$(U - U_0)_{\text{вращ}} = RT$
Приведенная энергия Гиббса для 1 моль идеального газа	$\Phi = R \ln \frac{Z}{N_{\text{Ав}}} \quad \Phi^0 = R \ln \frac{Z^0}{N_{\text{Ав}}}$

1	2
Приведенная энергия Гиббса для поступательного и электронного движения	$\hat{O} = R \ln \left[\frac{\left(\frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p}}{N_A} \right]$
Стандартная приведенная энергия Гиббса для поступательного и электронного движения	$\hat{O}_{\hat{i} \hat{i} \hat{n} \hat{o}} = R \ln Q_{\hat{i} \hat{i} \hat{n} \hat{o}} = R \ln \left[\left(\frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} \right] / N_A$
Приведенная энергия Гиббса для вращательного движения	$\hat{O}_{\hat{a} \hat{d} \hat{a} \hat{u}} = R \ln Q_{\hat{a} \hat{d} \hat{a} \hat{u}} = R \ln \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} I \right) = R \ln TI + 867,6$ <p style="text-align: center;">[I]=[кг·м²]</p>
Приведенная энергия Гиббса для колебательного движения	$\Phi_{\text{кол}} = R \ln Q_{\text{кол}} = -R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right)$
Сумма по состояниям вращательного движения	$Q_{\hat{a} \hat{d} \hat{a} \hat{u}} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$ $Q_{\hat{a} \hat{d} \hat{a} \hat{u}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right) (I_A I_B I_C)^{1/2}$
Сумма по состояниям поступательного движения	$Q_{\hat{i} \hat{i} \hat{n} \hat{o}} = \frac{8\pi mkT}{h^2} \frac{RT}{p}$ $Q_{\hat{a} \hat{d} \hat{a} \hat{u}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right) (I_A I_B I_C)^{1/2}$
Большая сумма по состояниям идеального газа	$Z = \left[\left(\frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} \right]^N \frac{Q_{\hat{a} \hat{i} \hat{o} \hat{o} \hat{d}}^N}{N!}$ $Z = \frac{(Q_{\hat{i} \hat{i} \hat{n} \hat{o}} Q_{\hat{a} \hat{i} \hat{o} \hat{o} \hat{d}})^N}{N!} = \frac{Q_{\hat{i} \hat{i} \hat{n} \hat{o}}^N}{N!}$ $Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad N_0 = \frac{N_{A\theta}}{Z}$
Сумма по состояниям для валентно-насыщенной молекулы	$Q_{\text{пост,элект}} = Q_{\text{пост}}$

1	2
Переход от большой суммы по состояни-ям идеального газа к сумме по состояниям молекулы	$Z = \frac{Q_{полн}^N}{N!}$
Сумма по состояниям электронного движе-ния	$Q_{\text{э}} = g_0 e^{-\frac{0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + g_3 e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} + \dots$ $\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 - \varepsilon_0; \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 - \varepsilon_0; \varepsilon_3 = \varepsilon'_3 - \varepsilon_0 \dots$
Сумма по состояниям колебательного движе-ния	$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}$



ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение в статистическую термодинамику	4
1.1. Макроскопическое и микроскопическое описание системы	4
1.2. Макроскопическое описание состояния методом классической механики	6
1.3. Микроскопическое описание состояния методом квантовой механики. Квантовые статистики	7
1.4. Связь энтропии и статистического веса. Статистический характер второго закона термодинамики	7
1.5. Система в термостате. Каноническое распределение Гиббса	10
1.6. Сумма по состояниям системы и ее связь с энергией Гельмгольца	13
1.7. Сумма по состояниям частицы	15
1.8. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы	17
1.9. Сумма по состояниям системы одномерных гармонических осцилляторов	20
1.10. Квантовая статистика Больцмана. Закон Максвелла распределения молекул по скоростям	22
1.11. Статистики Ферми-Дирака и Бозе-Энштейна	28
1.12. Общие формулы для вычисления термодинамических функций по молекулярным постоянным	29
1.13. Вычисление термодинамических функций идеального газа в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний молекул	33
2. Тест-задания для проверки знаний по разделу "Статистическая термодинамика"	39
3. Задачи для самостоятельной работы	59
4. Вопросы для самоподготовки и проверки знаний по разделу "Статистическая термодинамика"	61
5. Задания для индивидуальной самостоятельной работы	62
Библиографический список	62
Приложение	63

Учебное издание

Лефедова Ольга Валентиновна

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебно-методическое пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 03.02.2016. Формат
60 × 84 1/16. Бумага писчая. Печать плотная. Усл.

печ. л. 2.79. Тираж 50 экз. Заказ
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом
оборудовании кафедры экономики
и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7