

М. Д. Плотникова, М. А. Виноградова

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М. Д. Плотникова, М. А. Виноградова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлениям подготовки бакалавров
«Химия», «Химия, физика и механика материалов»,
«Техническая физика» и по специальности
«Фундаментальная и прикладная химия»*



Пермь 2022

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

ПЗ96

Плотникова М. Д.

ПЗ96 Физическая химия. Химическая термодинамика. Вопросы и задачи : учебное пособие / М. Д. Плотникова, М. А. Виноградова ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2022. – 203 с.

ISBN 978-5-7944-3833-8

Пособие содержит теоретический материал по основным разделам физической химии, а именно «Химической термодинамике» и «Теории растворов». Дан перечень расчетных задач, необходимых для успешного закрепления основных теоретических положений физической химии. Пособие может быть рекомендовано для самостоятельной работы и контроля за знаниями студентов: в него включены вопросы для подготовки к итоговому контрольному мероприятию, а также разобранные примеры решения задач. Для удобства при решении расчетных задач приведены справочные данные.

Предназначено для студентов бакалавриата химического и физического факультетов, обучающихся по направлению «Химия» и специальностям «Прикладная и фундаментальная химия», «Химия, физика, механика материалов», а также «Техническая физика».

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

*Издается по решению ученого совета химического факультета
Пермского государственного научно-исследовательского университета*

Рецензенты: кафедра химии Института естествознания Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина (зав. кафедрой, д-р хим. наук, профессор **Л. Е. Цыганкова**);

старший научный сотрудник института технической химии УрО РАН, д-р хим. наук, профессор **А. Е. Леснов**

ISBN 978-5-7944-3833-8

© ПГНИУ, 2022

© Плотникова М. Д., Виноградова М. А., 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел I. Основы термодинамики	5
1. Предмет физической химии. Предмет термодинамики.	
Основные понятия термодинамики	5
2. Законы идеальных газов	11
3. Первый закон термодинамики. Теплота. Работа. Теоретические основы	16
4. Приложение первого закона термодинамики к процессам, протекающим в идеальных газах. Энтальпия	19
4.1. Изохорный процесс	19
4.2. Изобарный процесс	19
4.3. Изотермический процесс	20
4.4. Адиабатический процесс	20
4.5. Энтальпия	21
5. Теплоемкость. Расчет теплоты процесса	32
6. Закон Гесса	40
7. Уравнения Кирхгофа	52
8. Второй закон термодинамики. Теоретические основы. Цикл Карно	62
8.1. Основные понятия	62
8.2. Цикл Карно	63
8.3. Второй закон термодинамики	65
9. Энтропия. Расчеты, связанные с энтропией. Третий закон термодинамики	68
9.1. Как вводится в рассмотрение функция «энтропия»?	68
9.2. Энтропия в случае неравновесных процессов	68
9.3. Значение второго закона термодинамики	69
9.4. Вычисление энтропии. Постулат Планка	72
9.5. Статистический характер второго закона термодинамики	74
10. Изохорный и изобарный потенциалы. Характеристические функции. Уравнения максимальной работы	90
10.1. Изохорный потенциал	90
10.2. Изобарный потенциал	91
10.3. Термодинамические потенциалы	92
10.4. Уравнения Гиббса–Гельмгольца	93
10.5. Расчеты изменения изобарного и изохорного потенциала	94
Раздел II. Основы теории растворов	107
11. Теоретические вопросы	107
11.1. Теории растворов	107
11.2. Термодинамика многокомпонентных систем. Химические потенциалы	108
11.3. Уравнения Гиббса–Дюгема	108
11.4. Закон Рауля. Закон Генри. Идеальные и предельно разбавленные растворы	109
11.5. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля	112
11.6. Диаграмма равновесия жидкость – пар в бинарных системах. Законы Коновалова	113
11.7. Фракционная (дробная) перегонка. Разделение азеотропных растворов	115
11.8. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей	116
11.9. Растворимость газов в жидкостях	117
11.10. Криоскопия (понижение температуры замерзания растворов нелетучих веществ)	119

11.11. Эбуллиоскопия (повышение точки кипения растворов нелетучих веществ).....	120
11.12. Осмотическое давление.....	122
11.13. Коллигативные свойства растворов.....	123
12. Способы выражения концентрации растворов.....	127
13. Растворы летучих компонентов друг в друге. Закон Рауля. Идеальные и реальные растворы. Активность компонентов раствора.....	132
14. Растворы нелетучих компонентов в летучем растворителе. Коллигативные свойства растворов.....	141
15. Растворы газов. Идеальная растворимость твердых веществ.....	154
Приложение 1. Основные физические постоянные.....	160
Приложение 2. Единицы измерения физических величин.....	161
Приложение 3. Греческий алфавит.....	162
Приложение 4. Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов в растворе.....	163
Приложение 5. Средняя теплоемкость простых веществ и соединений.....	180
Приложение 6. Теплоемкость газов.....	188
Приложение 7. Теплота сгорания некоторых веществ в стандартных условиях....	189
Приложение 8. Эмпирические данные для вычисления термодинамических величин.....	193
Приложение 9. Криоскопические постоянные.....	197
Приложение 10. Эбуллиоскопические постоянные.....	200
Список литературы	202

РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Предмет физической химии. Предмет термодинамики. Основные понятия термодинамики

Физическая химия изучает взаимосвязь физических и химических явлений, это пограничная отрасль между химией и физикой. Она пользуется теоретическими и экспериментальными методами обеих наук, а также своими собственными методами. Физическая химия занимается многосторонним исследованием химических реакций и сопутствующих им физических процессов, уделяя главное внимание исследованию законов протекания химических процессов во времени и законов химического равновесия. Основная общая задача физической химии – предсказание временного хода химического процесса и конечного результата в различных условиях на основании данных о строении и свойствах молекул веществ. Знание условий протекания химической реакции приводит к возможности управлять химическим процессом.

Термин «физическая химия» и определение этой науки впервые были даны М.В. Ломоносовым. Он дал следующее определение физической химии: «*Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях*». Это определение близко к современному.

Методы физико-химического исследования:

1. Экспериментальные методы:

1.1. *Физико-химический анализ* – исследование зависимости свойств систем от их состава и внешних условий.

1.2. *Кинетический метод* – экспериментальное изучение законов протекания химических реакций во времени и законов химического равновесия.

2. Методы теоретической физики:

2.1. *Квантово-механический метод* лежит в основе учения о строении и свойствах отдельных атомов и молекул и их взаимодействиях. Факты, относящиеся к свойствам отдельных молекул, получены главным образом с помощью экспериментальных оптических методов. Этот метод использует представления о дискретности энергии и других величин, относящихся к элементарным частицам. С его помощью определяют природу химической связи на основе свойств частиц, входящих в состав молекул.

2.2. *Метод статистической физики* дает возможность рассчитать «макроскопические свойства» на основании сведений о свойствах отдельных молекул.

2.3. *Термодинамический (феноменологический) метод* позволяет количественно связывать «макроскопические» свойства вещества и рассчитывать одни из этих свойств на основании опытных величин других свойств. Он позволяет выяснить свойства системы, не используя сведения о строении молекул или механизме процессов. Термодинамический метод базируется на нескольких законах, являющихся обобщением опытных данных. Несмотря на свою ограниченность (особенностью термодинамического метода является его применимость только к системам, состоящим из очень большого числа частиц, а также определение лишь возможности рассматриваемых процессов, но не их скорости), термодинамический метод более точен, чем статистический или квантово-механический, так как при его применении не нужны упрощающие предположения, которые приходится вводить из-за сложности реальных систем, рассматриваемых методами статистической или квантовой механики. Суть термодинамического метода исследования состоит в использовании законов термодинамики, являющихся постулатами, установленными в результате обобщения большого числа опытных фактов (феноменологический подход к решению тех или иных вопросов), без учета детального строения рассматриваемых систем.

Предмет термодинамики – изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы. *Химическая термодинамика* применяет термодинамические методы для описания химических

и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

Различие между теплотой и работой, принимаемое термодинамикой как исходное положение, имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул. Поэтому термодинамика рассматривает лишь *макроскопические системы*, не принимая во внимание поведение и свойства отдельных молекул.

Объект изучения термодинамики – термодинамическая система, т.е. макроскопическая часть пространства, ограниченная реальной или мысленной поверхностью (контрольной поверхностью) от окружающей среды. С помощью контрольной поверхности система однозначно выделена из окружающей среды.

По типу взаимодействия системы с окружающей средой различают:

- *открытые системы* – возможен обмен массой, теплообмен, изменение объема;
- *закрытые системы* – нет обмена массой, но возможны теплообмен, изменение объема, электрического заряда и т.п.;
- *изолированные системы* – нет обмена массой, теплотой и нет изменения объема;
- *адиабатически изолированные* – закрытые системы без теплообмена.

Система является *гомогенной*, если каждый параметр ее имеет во всех частях системы одно и то же значение или непрерывно изменяется от точки к точке; внутри нее нет поверхностей раздела, которые отделяли бы друг от друга части системы, отличающиеся по свойствам. Система является *гетерогенной*, если она состоит из нескольких макроскопических частей, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела; на этих поверхностях некоторые параметры изменяются скачком. *Однородная система* – такая, в которой все участки объема обладают одинаковым составом и свойствами. Неоднородная система может быть и гомогенной, если ее состав и свойства изменяются постепенно, без образования поверхностей раздела.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отграниченных друг от друга поверхностью раздела. Гомогенная система представляет собой одну фазу, гетерогенная содержит не менее двух. Фазы, состоящие из химически индивидуальных веществ, – *простые (чистые)*; фазы, состоящие из двух или более веществ, – *смешанные*.

Для описания свойств системы используются специальные **термодинамические переменные** (или *термодинамические параметры*). Это физические величины, с помощью которых описывают явления, связанные с взаимными превращениями теплоты и работы. Всё это *макроскопические величины*, выражающие свойства больших групп молекул. Не все эти величины можно непосредственно измерить.

Измеряемые термодинамические параметры – давление p , объем V , температура T , количество вещества n_i , заряд q , электрический потенциал φ . **Неизмеряемые (вычисляемые) параметры** – энергия U , энтропия S , химический потенциал μ и др. Первые рассматривают в экспериментальной физике, а вторые определяют и вычисляют с помощью основных законов термодинамики.

Классификация термодинамических параметров основана на их объединении в определенные группы по тем общим признакам, которые обеспечивают понимание и трактовку общих законов термодинамики:

- Параметры относят к *экстенсивным*, если их численное значение для системы постоянного химического состава пропорционально массе системы (числу частиц). Численное значение экстенсивного параметра x_i может быть получено суммированием (интегрированием) по всем частям изучаемого объекта:

$$x_i = \int d x_i .$$

Экстенсивными параметрами являются V , масса m , q , U , S , теплоемкость C и др. Параметры относят к *интенсивным*, если их численные значения не зависят от массы системы (числа частиц). Примерами интенсивных параметров являются p , T , φ . Отношение любых двух экс-

тенсивных параметров является интенсивным параметром, например, мольная доля N_i . Соответственно, интенсивными параметрами являются удельные (в расчете на единицу массы или на единицу количества вещества) экстенсивные величины: плотность ρ , парциальный мольный объем \bar{V} .

- Параметры разделяют также на *внутренние*, описывающие свойства выделенной системы (U, ρ), и *внешние*, относящиеся к окружающей среде. Объем можно относить и к внутренним, и к внешним параметрам, а интенсивные параметры можно задавать отдельно для системы и для окружающей среды.

- Среди термодинамических переменных полезно выделить *обобщенные силы и обобщенные координаты*. К обобщенным силам (обозначаемым в общем виде через P_k) относятся механическая сила F (или давление p), электрический потенциал ϕ , химический потенциал μ_i , поверхностное натяжение σ . При равновесии эти величины равны независимо от размера системы. К обобщенным координатам относятся: геометрическая координата l , площадь s , объем V , заряд q , m_i – масса i -го компонента и количество вещества n_i . Обобщенные координаты – экстенсивные параметры. Все это величины, которые изменяются под действием отвечающих им обобщенных сил, при этом обобщенная работа всегда имеет вид

$$dA = P_k dx_k.$$

Например, $dA_{\text{мех}} = F dl = p dV$; $dA_{\text{эл}} = \phi dq$;
 $dA_{\text{хим}} = \sum \mu_i dn_i$; $dA_{\text{пов}} = \sigma ds$.

Все обобщенные силы – интенсивные термодинамические параметры, хотя не все интенсивные параметры обладают свойствами обобщенных сил. Например, удельный объем, удельная теплоемкость и т.п. – интенсивные величины, не имеющие свойств обобщенных сил.

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано количественно с помощью термодинамических переменных. Все они взаимосвязаны, и для удобства построения математического аппарата их условно делят на независимые переменные и термодинамические функции.

Термодинамические функции разделяют:

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

Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S . Термодинамические переменные – объем V , давление p , температуру T – также можно считать функциями состояния, так как они однозначно характеризуют состояние системы. Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

- 1) бесконечно малое изменение функции f является полным дифференциалом и обозначается df ;
- 2) изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями:

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1;$$

- 3) в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется:

$$\oint df = 0.$$

Примеры функций перехода: теплота Q и работа A .

Состояние системы – совокупность физических и химических свойств, характеризующих эту систему. Изменение каких-либо свойств (даже одного) означает изменение термодинамического состояния системы.

Различают следующие **состояния термодинамических систем**:

- *равновесное*, при котором ряд ее свойств не изменяется самопроизвольно во времени и имеет одинаковое значение во всех точках объема отдельных фаз, при этом в системе нет потоков. Выделяют: *устойчивое (стабильное) состояние*, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние; *метастабильное* – состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния, а некоторые малые конечные воздействия – конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий;
- *неравновесное (неустойчивое, лабильное)* – состояние системы, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы;
- *стационарное*, когда независимые переменные постоянны в каждой данной точке, но в системе есть потоки (например, массы или энергии).

Если хотя бы один из параметров системы изменяется, то говорят, что в системе происходит *термодинамический процесс*. Постоянство данного параметра отмечают приставкой *изо* – изохорический, изобарический, изотермический и т.п. **Процессы бывают:**

- *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений; обратимые процессы имеют особое значение в термодинамике, для них наиболее просто составить уравнение баланса энергии и энтропии;
- *квазистатические (равновесные)* – процессы, которые протекают под действием бесконечно малых (сколь угодно малых) разностей обобщенных сил; квазистатические процессы в принципе бесконечно медленны, но обратное утверждение было бы неправильным;
- *необратимые (неравновесные)*, когда параметры изменяются с конечной скоростью.

Процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в это же состояние – *круговой процесс (цикл)*.

Все выводы и соотношения термодинамики основаны на трех постулатах (исходных положениях) и трех законах (началах). Постулаты термодинамики – это используемые для построения теории допущения, которые принимают априорно верными без дополнительных обоснований. С помощью первого и второго начал термодинамики в рассмотрение вводятся две важнейшие, но не измеряемые на опыте величины – внутренняя энергия и энтропия.

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики, – ***постулат о термодинамическом равновесии системы***: *любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти*. Согласно этому постулату при постоянстве на контрольной поверхности внешних параметров система с течением времени (строго при $t \rightarrow \infty$) переходит в некоторое самоненарушимое состояние, которое является равновесным. Состояние называют стационарным (не зависящим от времени, но неравновесным), если за счет воздействия окружающей среды на контрольной поверхности поддерживаются постоянные, но неодинаковые значения внешних сил, или за счет работы внешних сил в системе поддерживается постоянное, но неравновесное состояние. Классическая термодинамика изучает свойства только равновесных систем. Стационарные системы описываются методами термодинамики необратимых процессов.

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не приходят в состояние равновесия благодаря дальнотействующим гравитационным силам. Микроскопические системы могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называют ***флуктуациями***.

Переход системы в равновесное состояние называют ***релаксацией***. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. В классической равновесной тер-

модинамике вообще нет времени. Термодинамика позволяет установить только возможность протекания процессов, но не может определить скорость этих процессов.

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики, – это **постулат о существовании температуры**, он описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия: *если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии*. Второй постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия и называемой **температурой**. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Свое второе название (нулевой закон термодинамики) этот постулат приобрел в связи с тем, что вопрос об особых свойствах температуры возник в связи с обоснованием второго начала термодинамики уже после открытия обоих начал, между тем логически он им предшествует.

Третий постулат: *при заданных внешних переменных энергия равновесной системы является монотонной функцией ее температуры*. Иначе: все свойства изучаемой системы (все значения внутренних параметров) являются однозначной функцией внешних параметров, температуры и состава системы. Для системы известного состава это позволяет описывать ее термодинамические свойства заданием численных значений только измеряемых на опыте внешних термодинамических параметров (включая сюда и объем системы), а также температуры.

Уравнение, связывающее внутренние параметры с внешними параметрами и с температурой, называют **уравнением состояния** термодинамической системы. В общем случае уравнение состояния имеет вид

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

где a – совокупность внутренних параметров, b – совокупность внешних параметров. Если внутренним параметром является давление, а внешним – объем, то уравнение состояния

$$p = f(V, T)$$

называют **термическим**. Если внутренним параметром является энергия, а внешним – объем, то уравнение состояния

$$U = f(V, T)$$

называют **калорическим**.

Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то аппарат термодинамики позволяет определить все термодинамические свойства системы, т.е. получить ее полное термодинамическое описание. Сами уравнения состояния нельзя вывести методами классической термодинамики, но их можно определить экспериментально.

Простейшее уравнение состояния описывает систему невзаимодействующих частиц точечного размера – идеальный газ:

$$pV = nRT.$$

Для описания реальных газов, в которых частицы имеют конечные размеры и взаимодействуют, используют более сложные уравнения состояния.

Вопросы

1. Что изучает физическая химия, какова ее основная задача?
2. Каковы основные методы физико-химического исследования?
3. В чем состоят достоинства и недостатки термодинамического метода исследования?
4. Какой метод физико-химического исследования иначе называют феноменологическим? В чем состоит суть феноменологического подхода к решению тех или иных вопросов?
5. Каковы предмет термодинамики и предмет химической термодинамики?
6. Что является объектом исследования в термодинамике?
7. Как классифицируют термодинамические системы по типу взаимодействия с окружающей средой?

8. Как классифицируют термодинамические системы по составу?
9. Что такое фаза?
10. Какие величины называют термодинамическими параметрами? Приведите примеры измеряемых и неизменяемых параметров.
11. С какой целью термодинамические параметры классифицируют по тем или иным признакам?
12. Приведите классификацию термодинамических параметров: параметры экстенсивные и интенсивные.
13. Дайте классификацию термодинамических параметров: параметры внутренние и внешние.
14. Изложите классификацию термодинамических параметров: обобщенные силы и обобщенные координаты.
15. Какие термодинамические параметры называют термодинамическими функциями состояния? Каковы их свойства? Приведите примеры.
16. Что такое термодинамические функции перехода? Покажите, что в общем случае работа (например, механическая) и теплота являются функциями перехода.
17. Что такое состояние термодинамической системы? Какие состояния термодинамических систем различают?
18. Что такое термодинамический процесс? Какими бывают термодинамические процессы?
19. Что такое постулаты термодинамики? Являются ли первый и второй законы термодинамики постулатами?
20. Сформулируйте основной постулат термодинамики. Каково его значение?
21. Сформулируйте нулевой закон термодинамики. Какую термодинамическую переменную вводит в рассмотрение этот закон?
22. Сформулируйте третий постулат термодинамики. Какие возможности предоставляет этот постулат?
23. Что такое уравнение состояния термодинамической системы? Уравнение состояния термическое и калорическое. Можно ли методами классической термодинамики вывести уравнение состояния какой-либо системы?
24. Какой постулат термодинамики ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика?
25. Возможно ли с помощью термодинамического метода определить скорость протекания процессов?
26. Что такое флуктуация?
27. Что такое релаксация?
28. Что такое макроскопическая система? Рассматривает ли термодинамика поведение макроскопических систем?

2. Законы идеальных газов

Идеальный газ – газовая система, состоящая из невзаимодействующих частиц точечного размера (это некая идеальная модель). Предполагается, что мы можем пренебречь: 1) размерами частиц по сравнению с объемом системы и расстояниями между частицами; 2) взаимодействием между частицами. **Реальные газы** соответствуют этой модели при достаточно высоких температурах (комнатная температура – достаточно высокая!) и низких давлениях. В обычных условиях мы можем описать этой моделью поведение реальных газов, особенно одно-, двух- и трехатомных.

Свойства идеальных газов описываются **уравнением состояния Менделеева–Клапейрона**:

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

где p – давление; V – объем, занимаемый n молями газа; n – число молей газа; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; m – масса газа; M – молярная масса газа.

Таким образом, состояние газа характеризуется тремя параметрами: его температурой, давлением и объемом, – *но только два из этих параметров являются независимыми, третий является функцией первых двух!*

$[p] = \text{Па (Паскаль)} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ (Н – ньютон, единица измерения силы);

$[V] = \text{м}^3$;

$[n] = \text{моль}$;

$[T] = \text{К (кельвин)}$;

$[m], [M] = \text{г (грамм)}$;

$R = 8,314 \text{ Дж/(К·моль)}$ (Дж – джоуль, мера измерения энергии, теплоты, работы).

Из уравнения состояния Менделеева–Клапейрона мы можем вывести три следствия, три частных закона (законы эти экспериментально были открыты раньше, чем более общее уравнение Менделеева – Клапейрона):

1. Изотермический процесс: $T = \text{const}$.

Закон Бойля–Мариотта: при постоянной температуре давление, произведенное данной массой газа, обратно пропорционально объему газа:

$$pV = \text{const}, \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}.$$

2. Изобарный процесс: $p = \text{const}$.

Закон Гей–Люссака: при постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

3. Изохорный процесс: $V = \text{const}$.

Закон Шарля: для неизменной массы газа при постоянном объеме отношение давления газа к его температуре есть величина постоянная:

$$\frac{p}{T} = \text{const}, \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

Также для расчетов понадобится знание таких понятий, как *количество вещества* и *моль*. *Количество вещества* пропорционально числу содержащихся в веществе структурных единиц (это могут быть молекулы, атомы, ионы и др.). **Моль** – единица количества вещества; это количество вещества, которое содержит столько молекул (атомов, ионов, электронов), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Число структурных единиц, содержащихся в 1 моле любого вещества, называется **постоянной Авогадро** (определена с высокой точностью); для практических расчетов принимаем $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Закон Авогадро: в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.

На практике часто приходится иметь дело не с индивидуальными газами, а со смесями газов. *Парциальным давлением газа* в смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси. *Парциальный объем газа* в газовой смеси – это такой объем, который мог бы иметь газ при условии отсутствия всех остальных газов и сохранения исходной температуры и давления.

Свойства смеси идеальных газов при $T = \text{const}$ описываются **уравнением Дальтона (законом парциальных давлений)**: общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i = \sum_{i=1}^i p_i,$$

$$p_i = P N_i,$$

где P – общее давление газов, p_i – парциальное давление i -го компонента, N_i – молярная доля i -го компонента; и **уравнением Амага (законом парциальных объемов)**:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i = \sum_{i=1}^i V_i,$$

$$V_i = V N_i,$$

где V – общий объем смеси газов; V_i – парциальный объем компонента; N_i – молярная доля i -го компонента:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{V_i}{V},$$

где n_i – число молей i -го компонента;

$$V_i P = p_i V.$$

Вышеприведенные уравнения применимы к реальным газам при высоких температурах и низких давлениях. При расчетах свойств реальных газов допустимо применять законы идеальных газов для условий, при которых молярный объем не менее 5 л для одно- и двух-атомных газов и не менее 20 л для более высокомолекулярных газов при 298 К.

Справочные данные:

Нормальные условия (н.у.)

$P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ торр (мм рт. ст.)} = 101\,325 \text{ Па} (\approx 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па})$

$T = 273 \text{ К (точно } 273,15 \text{ К)} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

1 моль любого газа занимает при н.у. объем, равный 22,4 л (этот объем называется *молярным, или мольным, объемом газа*)

Стандартные условия (в справочниках большинство величин дается именно для ст.у.)

$P = 1 \text{ атм}$

$T = 298 \text{ К} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Задачи

Пример 1. Вычислите объем 1 моля хлора при 473 К и $2,0267 \cdot 10^5$ Па.

Из уравнения состояния идеального газа выражаем объем и подставляем в формулу исходные данные в соответствии с требуемыми единицами измерения:

$$V = nRT/p = 1 \cdot 8,314 \cdot 473 / 202670 = 0,0194 \text{ м}^3 = 19,4 \text{ л.}$$

Ответ: $V = 19,4$ л.

Пример 2. Приведите к нормальным условиям газ (вычислите объем, который занимает данное количество газа при нормальных условиях, а именно: $T = 273$ К и $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па), если при 373 К и $1,333 \cdot 10^3$ Па его объем равен $0,03 \text{ м}^3$.

Для условий 1 (273 К; $1,0133 \cdot 10^5$ Па) и 2 (373 К; $1,333 \cdot 10^3$ Па; $0,03 \text{ м}^3$) количество молей газа одинаково, поэтому можно составить равенство

$$\frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{p_2 V_2}{RT_2}$$

и выразить объем V_1 :

$$V_1 = \frac{p_2 V_2 T_1}{p_1 T_2} = \frac{1333 \cdot 0,03 \cdot 273}{101330 \cdot 373} = 0,0002888 \text{ м}^3 = 0,289 \text{ л.}$$

Ответ: $V = 0,289$ л.

Пример 3. Вычислите парциальные объемы водяного пара, азота и кислорода и парциальные давления азота и кислорода во влажном воздухе. Общий объем смеси $0,02 \text{ м}^3$, общее давление $1,0133 \cdot 10^5$ Па, парциальное давление паров воды $1,233 \cdot 10^4$ Па. Объемный состав воздуха 21 % кислорода и 79 % азота.

Рассчитываем парциальные давления азота и кислорода во влажном воздухе:

$$p_{N_2+O_2} = p_{\text{общ}} - p_{H_2O} = 101\,330 - 12\,330 = 89\,000 \text{ Па,}$$

$$p_{N_2} = 89\,000 \cdot 0,79 = 70\,310 \text{ Па,}$$

$$p_{O_2} = 89\,000 \cdot 0,21 = 18\,690 \text{ Па.}$$

Поскольку $V_i p = p_i V$, то $V_i = p_i V / p$, отсюда находим парциальные объемы газов:

$$V_{H_2O} = 12\,330 \cdot 0,02 / 101\,330 = 0,00243 \text{ м}^3 = 2,43 \text{ л,}$$

$$V_{N_2} = 70\,310 \cdot 0,02 / 101\,330 = 0,01388 \text{ м}^3 = 13,88 \text{ л,}$$

$$V_{O_2} = 18\,690 \cdot 0,02 / 101\,330 = 0,003689 \text{ м}^3 = 3,69 \text{ л.}$$

Ответ: $V_{H_2O} = 2,43$ л, $V_{N_2} = 13,88$ л, $V_{O_2} = 3,69$ л; $p_{N_2} = 70310$ Па, $p_{O_2} = 18\,690$ Па.

Пример 4. Определите молекулярную массу и установите формулу углеводорода, если плотность его пара при 373 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па равна $2,55$ г/л. Массовое соотношение элементов в этом соединении $C : H = 12 : 1$.

Исходя из определения плотности вещества, $\rho = m/V$; исходя из закона Менделеева–Клапейрона, $V = \frac{nRT}{p} = \frac{(m/M)RT}{p}$, следовательно,

$$\rho = \frac{m \cdot M \cdot p}{m \cdot RT} = \frac{M \cdot p}{RT},$$

$$\text{откуда } M = \frac{\rho \cdot RT}{p} = 2,55 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 373 / 101\,330 = 78,0 \text{ г/моль}$$

(учтено, что плотность дана в г/л, а для подстановки в уравнение Менделеева–Клапейрона объем должен быть указан в м^3).

Для определения простейшей формулы углеводорода воспользуемся соотношением

$$n(C) : n(H) = \frac{m(C)}{M(C)} : \frac{m(H)}{M(H)} = \frac{12}{12} : \frac{1}{1} = 1 : 1.$$

Простейшая формула – CH ; $M(\text{CH}) = 13$ г/моль. Сопоставление с истинной молекулярной массой углеводорода 78 г/моль, найденной из данных о плотности газа, позволяет установить правильную формулу углеводорода. Это C_6H_6 ($13 \cdot 6 = 78$).

Ответ: $M = 78$ г/моль; C_6H_6 .

2.1. Вычислите давление 1 моля водорода, занимающего при 273 К объем 0,448 м³.

2.2. Определите давление 0,05 кг этилена в сосуде объемом 10⁻² м³ при –2 °С.

2.3. При каком давлении масса хлора объемом 3 л составит 2,5 г, если температура равна 23 °С?

2.4. Определите давление кислорода, если 0,1 кг этого газа находится в сосуде объемом 0,02 м³ при 20 °С.

2.5. Вычислите объем 100 г газовой смеси состава $3\text{CO} + 2\text{CO}_2$ при 50 °С и давлении 98 600 Па.

2.6. Газ занимает объем 1 м³ (н.у.). При какой температуре объем газа утроится, если давление газа не изменяется?

2.7. Масса 0,327 л газа при 13 °С и давлении 1 атм равна 0,828 г. Вычислите молярную массу газа.

2.8. Масса 1 л газа (н.у.) равна 1,251 г. Вычислите плотность газа по водороду, кислороду, углекислому газу, метану и воздуху.

2.9. Плотность газа по воздуху равна 2,562. Вычислите массу 1 л газа при н.у.

2.10. Объем резиновой камеры автомобильной шины равен 0,025 м³, давление в ней $5,0665 \cdot 10^5$ Па. Определите массу воздуха, находящегося в камере, при 20 °С.

2.11. Какое количество CO_2 при 323 К и $5,066 \cdot 10^5$ Па занимает одинаковый объем с 1 г гелия, взятым при 273 К и $1,013 \cdot 10^4$ Па? Чему равны плотности этих газов?

2.12. Наивысшая температура в газгольдере летом 315 К, наинизшая зимой 243 К. Рассчитайте, насколько больше (по массе) метана может вместить газгольдер объемом 2000 м³ зимой, чем летом, если давление постоянно и равно 104 кПа. Изменением объема газгольдера с температурой пренебречь.

2.13. Приведите к нормальным условиям газ (вычислите объем, который занимает данное количество газа при 273 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па), если при 343 К и 1227 Па его объем равен 0,01 м³.

2.14. Средняя плотность по водороду газовой смеси, состоящей из водорода и кислорода, равна 12,5. Вычислите объемные доли и объемные проценты водорода и кислорода в смеси.

2.15. Вычислите среднюю плотность по воздуху газовой смеси, объемные доли газов в которой для CH_4 и C_2H_2 равны 0,52 и 0,48 соответственно.

2.16. В баллоне объемом 10 л при 18 °С находится 14 г кислорода и 12 г аммиака. Определите парциальное давление каждого из газов в смеси и общее давление смеси.

2.17. В сосуде объемом 50 л при постоянной температуре 25 °С смешали 20 л этилена, находившегося под давлением 83 950 Па, и 15 л метана, находившегося под давлением 95 940 Па. Найдите общее давление газов в сосуде.

2.18. В газометре над водой при 20 °С и давлении 98 500 Па находится 8 л кислорода. Давление водяного пара при 20 °С равно 2335 Па. Какой объем (н.у.) займет кислород, находящийся в газометре?

2.19. Водород объемом 3 л находится под давлением 100 500 Па. Какой объем аргона под таким же давлением надо прибавить к водороду, чтобы при неизменном общем давлении парциальное давление аргона в смеси стало равным 83 950 Па?

2.20. В закрытом сосуде объемом 6 л находится при 10 °С смесь, состоящая из 8,8 г диоксида углерода, 3,2 г кислорода и 1,2 г метана. Вычислите общее давление газовой смеси, парциальные давления газов и их объемные доли (%).

2.21. Для газовой смеси массового состава (%): Cl₂ 67, Br₂ 28, O₂ 5, вычислите: 1) объемный состав; 2) парциальные давления компонентов; 3) объем 1 кг смеси. Общее давление $1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 373$ К.

2.22. Из кислородного баллона вместимостью 8 л кислород, находившийся при давлении 120 атм, вытек в резервуар объемом 7,5 м³, наполненный воздухом под давлением 740 мм рт. ст. Процесс протекал при постоянной температуре 298 К. Вычислите общее давление в резервуаре и парциальные объемы азота и кислорода. Объемный состав воздуха (%): O₂ 21 и N₂ 79.

2.23. Какую массу CaCO₃ надо взять, чтобы получить при его прокаливании диоксид углерода, занимающий объем 25 мл при 15 °С и давлении 104 000 Па?

2.24. Из 5 г хлората калия KClO₃ было получено 0,7 л кислорода, измеренного при 20 °С и давлении 111 900 Па. Определите массовую долю примесей в хлорате калия.

2.25. В 0,1 м³ воздуха содержится 6 л ксенона. В каком объеме воздуха (н.у.) содержится 10^{25} молекул ксенона?

2.26. Молекула некоторого вещества имеет массу, равную $1,2 \cdot 10^{-25}$ кг. Определите молекулярную массу вещества.

2.27. Сколько молекул CO₂ получится при сгорании $4 \cdot 10^{-6}$ кг углерода?

2.28. Масса 87 мл пара при 62 °С и давлении 101 500 Па равна 0,24 г. Вычислите молекулярную массу вещества и массу одной молекулы этого вещества.

2.29. Какой объем оксида азота (II) (н.у.) образуется при взаимодействии $0,5 \cdot 10^{21}$ молекул азота с кислородом?

2.30. Сколько молекул содержится в 1 л метана CH₄, находящегося при 4 °С и давлении 101 325 Па?

3. Первый закон термодинамики. Теплота. Работа. Теоретические основы

Неотъемлемым свойством (атрибутом) материи является движение, оно неуничтожимо, как сама материя. Движение материи проявляется в разных формах, которые могут переходить одна в другую. Мерой движения материи является *энергия*.

Закон сохранения и превращения энергии: энергия не создается и не разрушается, она переходит из одного вида в другой в эквивалентных количествах. Закон сохранения и превращения энергии универсален: он применим и к явлениям, протекающим в сколь угодно больших телах, и к явлениям, происходящим с участием одной или немногих молекул.

Изменения форм движения при переходе его от одного тела к другому и соответствующие превращения энергии весьма разнообразны; формы же самого перехода движения (энергии) могут быть разбиты на *две группы*:

1. В первую группу входит только одна форма перехода движения путем хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся тел, то есть путем теплопроводности (и одновременно путем излучения). Мерой передаваемого таким образом движения является *теплота*.

2. Во вторую группу включаются различные формы перехода движения, общей чертой которых является перемещение масс, охватывающих очень большое число молекул (т.е. макроскопических масс), под действием каких-либо сил. Общей мерой передаваемого таким образом движения является *работа*.

Таким образом, *теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи движения от одной части материального мира к другой*.

Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам. Первое начало термодинамики и основанный на нем способ определения внутренней энергии системы были открыты при попытках описать явления, сопровождающие совместное протекание процессов теплообмена и совершение работы различного рода, в первую очередь механической работы при различных способах расширения и сжатия системы. Анализ таких процессов был проведен еще в середине XIX в. в связи с теорией тепловых машин. Создание такой теории и привело к открытию первого и второго начал термодинамики.

Формулировки первого закона:

– если в каком-либо процессе энергия определенного вида исчезает, то взамен появляется энергия другого вида в эквивалентном количестве;

– невозможно построить периодически действующую тепловую машину, создающую работу без соответствующей затраты теплоты из окружающей среды (более краткая формулировка дана Оствальдом: вечный двигатель первого рода невозможен);

– полный запас энергии изолированной системы постоянен; в неизолированной системе энергия может изменяться за счет: а) совершения работы над окружающей средой; б) теплообмена с окружающей средой.

$Q = A + \Delta U$ – математическое выражение I закона термодинамики.

Тепло, сообщаемое системе, расходуется на совершение системой работы и приращение внутренней энергии системы.

$$Q = A + U_2 - U_1,$$

U_2 – в конечном состоянии, U_1 – в начальном состоянии.

Для бесконечно малых превращений

$$\delta Q = \delta A + dU,$$

буква δ в уравнении отражает тот факт, что Q и A – функции перехода, и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом.

Следствием первого начала является определение неизмеряемой непосредственно функции состояния макроскопической системы U , изменения которой описывает нижеприведенное дифференциальное уравнение; эту функцию называют *внутренней энергией си-*

стемы. Изменение внутренней энергии любой системы можно вычислить с помощью уравнения

$$\Delta U = Q - A = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A,$$

если для перехода $1 \rightarrow 2$ известны (или их можно вычислить из опытных данных) теплота перехода и работа, сопровождающая этот же переход.

Внутренняя энергия термодинамической системы складывается из энергии всех частиц, составляющих данную систему. Она представляет собой сумму кинетических энергий движения всех частиц (атомов, молекул, ионов), потенциальных энергий взаимодействия всех электронов и ядер в молекулах, энергии, отвечающей массе покоя частиц согласно уравнению Эйнштейна, и энергии межмолекулярных взаимодействий всех частиц, *но* без учета кинетической и потенциальной энергии системы в целом, связанной, например, с движением тела как целого. Такое определение опирается на представление о молекулярной структуре вещества, однако оно не является термодинамическим, так как классическая термодинамика не использует каких-либо сведений о строении вещества и вводит иные, формальные понятия теплоты, работы и внутренней энергии. *Термодинамическое определение внутренней энергии:* внутренней энергией называется величина, приращение которой в каком-либо процессе равно сумме теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной над ней.

Общая формулировка первого начала термодинамики дана Гельмгольцем, который ввел в рассмотрение все виды работ (химическую, электрическую, магнитную, поверхностную и др.), а не только механическую работу. Согласно Гельмгольцу,

$$\Delta U = Q - A_{\text{мех}} \pm \sum A_{\text{немех}}.$$

В уравнении знаки теплоты и работы выбраны следующим образом: в термодинамике положительным считается такое изменение энергии, которое отвечает возрастанию U в системе; теплота считается положительной, если она передается системе; работа считается положительной, если она совершается системой над окружающей средой (в отсутствие теплообмена это связано с уменьшением энергии системы). Для бесконечно малого изменения энергии в общем случае

$$dU^i = \delta Q^e - \delta A_{\text{мех}}^e \pm \sum \delta A_k^e,$$

где верхние индексы означают: i – что величина определена для системы (interior – внутренний), e – что все теплоты и работы вычислены по тем изменениям, которые можно наблюдать в окружающей среде (exterior – внешний). Индекс k относится ко всем остальным видам работы, кроме механической.

Внутренняя энергия является однозначной, непрерывной и конечной функцией состояния системы; внутренняя энергия системы, находящейся в данном состоянии, имеет одно определенное значение и не зависит от того, каким изменениям система подвергалась перед этим; разность внутренних энергий системы в двух ее состояниях не зависит от пути перехода системы из исходного состояния в конечное, а только от исходного и конечного состояний.

Если процесс круговой, то $U_2 = U_1$ и $Q = A$.

В изолированной системе: $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$, т.е. при любых процессах, протекающих в изолированной системе, $\Delta U = 0$, $U = \text{const}$: **внутренняя энергия изолированной системы постоянна.**

Работа, совершаемая системой при переходе из одного состояния в другое, зависит от пути процесса, т.е. от величины и характера изменений внешних параметров системы в ходе процесса. Поскольку $Q = A + \Delta U$, то в общем случае теплота также зависит от пути процесса. Вывод: работа и теплота характеризуют именно осуществляемый процесс, а не отдельные состояния системы, совершающей данный процесс; значения этих функционалов невозможно сопоставить ни с какой точкой в пространстве состояний системы, они будут характеризовать площади, ограниченные теми или иными кривыми.

В термодинамике положительной считается теплота, полученная системой от окружающей среды, и работа, произведенная системой.

Первый закон термодинамики не дает возможности найти полное значение внутренней энергии системы в каком-либо состоянии, так как уравнения, выражающие первый закон, приводят только к вычислению изменения U в различных процессах. Точно так же нельзя непосредственно измерить изменения U в макроскопических процессах, можно лишь вычислить эти изменения, учитывая измеримые величины – Q и A данного процесса.

Можно измерить полный запас энергии некоторых элементарных частиц, так как при их превращениях в излучение вся энергия частиц переходит в энергию фотонов, которая известна.

Вопросы

1. Что такое энергия? Сформулируйте закон сохранения энергии.
2. Что такое теплота и работа с точки зрения закона сохранения энергии?
3. Дайте несколько формулировок первого закона термодинамики. Какую величину вводит в рассмотрение этот закон?
4. Напишите математическое выражение первого закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы.
5. Напишите уравнение первого закона термодинамики и укажите, какие величины, входящие в это уравнение, зависят от пути процесса.
6. Из чего складывается внутренняя энергия термодинамической системы?
7. Дайте термодинамическое определение внутренней энергии.
8. Какие теплота и работа считаются в термодинамике положительными, а какие – отрицательными?
9. Возможно ли с помощью первого закона термодинамики найти полное значение внутренней энергии системы?
10. Что можно сказать о соотношении теплоты, работы и изменения внутренней энергии в циклических процессах?
11. В изолированной системе протекает реакция сгорания H_2 с образованием жидкой воды. Изменяется ли внутренняя энергия системы?
12. Какие данные необходимы для расчета изменения внутренней энергии в процессе испарения некоторого количества жидкости вдали от критической температуры?
13. Можно ли непосредственно измерить изменение внутренней энергии в макроскопических процессах?
14. Как зависит от температуры внутренняя энергия индивидуального вещества? Дайте математическое выражение этой зависимости.

4. Приложение первого закона термодинамики к процессам, протекающим в идеальных газах. Энтальпия

4.1. Изохорный процесс

$$(V = \text{const})$$

$$\delta Q = \delta A + dU,$$

$$\delta A = p dV = 0 \text{ (так как } dV = 0 \text{)}; \quad \delta Q_V = dU; \quad Q_V = \Delta U.$$

Изменение внутренней энергии в изохорном процессе равно количеству выделяемой или поглощаемой теплоты: все тепло, подводимое к системе, идет на увеличение ее внутренней энергии, и наоборот, если тепло выделяется, то это происходит за счет уменьшения внутренней энергии.

Введем понятие **теплоемкости**: это теплота, поглощаемая при нагревании 1 кг или 1 моля вещества (то есть удельная – c или молярная – C теплоемкость) на ΔT градусов в тех или иных условиях ($V = \text{const}$, $p = \text{const}$ или другие условия) при отсутствии полезной работы. Различают теплоемкость среднюю и истинную.

$$\text{Средние теплоемкости:} \quad \bar{C}_V = \frac{Q_V}{\Delta T}, \quad \bar{C}_P = \frac{Q_P}{\Delta T};$$

$$\text{истинные теплоемкости:} \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P.$$

Соотношение между ними задается выражениями

$$\bar{C}_P = \frac{Q_P}{\Delta T} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad \text{или} \quad \bar{C}_P = \frac{Q_P}{\Delta T} = \frac{1}{T - T_1} \int_{T_1}^T C_P dT; \quad C_P = \frac{d[\bar{C}_P(T - T_1)]}{dT}.$$

Для изохорного процесса

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad dU = C_V dT; \quad \Delta U = C_V \Delta T.$$

Изменение внутренней энергии идеального газа пропорционально изменению температуры.

4.2. Изобарный процесс

$$(p = \text{const})$$

$$\delta Q_P = \delta A + dU = p dV + dU;$$

$$A = p(V_2 - V_1) = p \Delta V; \quad A = pV_2 - pV_1 = nRT_2 - nRT_1 = nR\Delta T.$$

На рис. 1 приведен график изобарного расширения или сжатия. Работа равна площади прямоугольника.

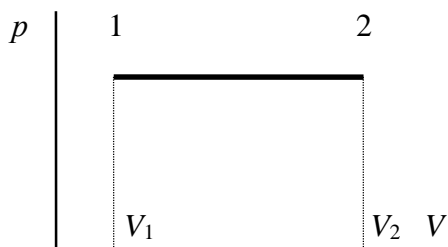


Рис. 1. График изобарного расширения (сжатия) идеального газа

$$Q_P = \Delta U + p \Delta V;$$

$$Q_P = Q_V + p \Delta V;$$

$$Q_P - Q_V = p \Delta V.$$

Разность теплот изобарного и изохорного процессов равна работе изобарного расширения или сжатия.

$$\delta Q_P = \delta Q_V + p dV.$$

Продифференцируем это выражение по T :

$$\left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V + \frac{d(pV)}{dT} = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V + \frac{d(RT)}{dT},$$

так как $pV = RT$ для 1 моля идеального газа.

$$C_P = C_V + R; \quad C_P - C_V = R \quad \text{— уравнение Майера.}$$

4.3. Изотермический процесс

$$(T = \text{const})$$

$$dU = C_V dT = 0.$$

Внутренняя энергия идеального газа в изотермическом процессе остается без изменения.

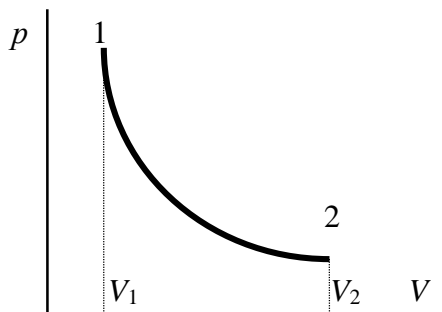


Рис. 2. График изотермического расширения (сжатия) идеального газа

$$pV = RT = \text{const} \text{ для изотермы.}$$

$$\delta A = p dV;$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV;$$

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

$$dU = 0, \Delta U = 0, Q = A.$$

Теплота изотермического процесса равна работе процесса.

Закон Гей-Люссака–Джоуля: внутренняя энергия идеального газа не зависит от давления и объема, а зависит только от температуры.

4.4. Адиабатический процесс

$$(\delta Q = 0, Q = 0)$$

Это процесс, протекающий без теплообмена между системой и окружающей средой.

$$pdV + C_V dT = 0.$$

$$\frac{RT}{V} dV + C_V dT = 0 \quad / : T;$$

$$R \frac{dV}{V} + C_V \frac{dT}{T} = 0.$$

$$R = C_p - C_V \Rightarrow (C_p - C_V) \frac{dV}{V} + C_V \frac{dT}{T} = 0 \quad / : C_V;$$

$$\left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0, \quad \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

После интегрирования $\ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{const}, \ln TV^{\gamma-1} = \text{const}.$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}' \quad (4.1)$$

$$T = \frac{pV}{R}, \quad \frac{pV}{R} V^{\gamma-1} = \text{const}' ;$$

$$pV^{\gamma} = \text{const}'' \quad (4.2)$$

Уравнения (4.1) и (4.2) – уравнения адиабаты (уравнения Пуассона).

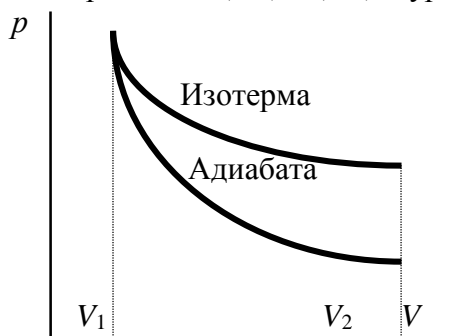


Рис. 3. Графики изотермического и адиабатического процессов в идеальном газе

Сравним: $pV^{\gamma} = \text{const}''$ (адиабата) и $pV = \text{const}$ (изотерма):

$$p = \frac{\text{const}}{V} \quad \text{и} \quad p = \frac{\text{const}''}{V^{\gamma}}.$$

Адиабата идет круче, чем изотерма.

Работа при адиабатическом процессе:

$$\delta A + C_V dT = 0, \quad \delta A = -C_V dT, \quad A = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2).$$

$A > 0$ при расширении \Rightarrow температура падает при адиабатическом расширении, т.е. работа адиабатического расширения совершается за счет уменьшения внутренней энергии. При адиабатическом сжатии U увеличивается, T растёт.

$$A = C_V (T_1 - T_2) = C_V \left(\frac{p_1 V_1}{R} - \frac{p_2 V_2}{R} \right) = \frac{C_V}{R} (p_1 V_1 - p_2 V_2);$$

$$A = \frac{C_V}{C_p - C_V} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{C_p / C_V - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2).$$

4.5. Энтальпия

Энтальпия H – это сумма внутренней энергии (U) и внешней (pV):

$$H = U + pV.$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV); \text{ при } p = \text{const } \Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Изменение энтальпии в изобарном процессе включает в себя изменение внутренней и внешней энергии, причем изменение внешней энергии равно работе изобарного расширения (сжатия). U – функция состояния; p и V – параметры состояния, изменение которых не зависит от пути процесса. Следовательно, *энтальпия также функция состояния*, так как ее изменение не зависит от пути процесса.

Если процесс идет при $p = \text{const}$:

$$\delta Q_p = dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH.$$

Тепло, передаваемое системе при $p = \text{const}$, расходуется на приращение энтальпии.

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H.$$

Теплота, поглощаемая при $p = \text{const}$, также не зависит от пути процесса.

Если процесс изобарно-изотермический, то $\Delta U = 0$ и $\Delta H = p \Delta V$.

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p, \quad dH = C_p dT, \quad \Delta H = C_p \Delta T.$$

Введение энтальпии упрощает математическое выражение изобарного процесса. Кроме того, изменение H может быть во многих случаях легко измерено, вследствие чего эта функция широко применяется при термодинамических исследованиях, особенно изобарных процессов. Абсолютное значение энтальпии не может быть вычислено с помощью уравнений термодинамики, так как оно включает в себя абсолютную величину внутренней энергии.

Таблица 1

Величины истинной молярной теплоемкости идеальных газов

Газ	C_V	C_p
Одноатомный газ	$3/2 R$	$5/2 R$
Двухатомный газ	$5/2 R$	$7/2 R$
Многоатомный газ (нелинейная молекула)	$3 R$	$4 R$

Вопросы

1. Каково соотношение между C_p и C_V для идеального газа?
2. Чему равны изобарные и изохорные теплоемкости идеальных газов с различным числом атомов в молекуле?
3. 1 моль идеального газа изохорически охлаждается от T_1 до T_2 . Дайте наиболее общее выражение для изменения внутренней энергии газа в этом процессе.

4. 1 моль одноатомного и 1 моль двухатомного газа (газы – идеальные) изохорически нагреваются на 50 °С. Для какого газа работа расширения будет больше?
5. Как рассчитать работу изобарического повышения температуры 1 моля идеального газа от T_1 до T_2 ?
6. 1 моль идеального газа изобарически охлаждается от T_1 до T_2 . Дайте наиболее общее выражение для изменения энтальпии газа в этом процессе.
7. Чему равно изменение внутренней энергии и изменение энтальпии в изотермическом процессе с участием идеального газа?
8. В каком из процессов с участием идеального газа работа процесса равна теплоте этого процесса? Ответ поясните.
9. Изобразите графики изохорного, изобарного, изотермического, адиабатического процессов в координатах p – V .
10. В каком из процессов расширения газа в идеальном состоянии от объема V_1 до объема V_2 работа будет больше: в изотермическом, адиабатическом или изобарном? Покажите на графике, приведите расчетные формулы.
11. Дайте общие выражения для вычисления работы изобарного, изохорного, изотермического и адиабатического процессов с участием идеального газа.
12. В каком соотношении находятся энтальпия и внутренняя энергия данной термодинамической системы?
13. Каково соотношение между ΔH и ΔU для термодинамической системы?
14. Чему равно изменение энтальпии в изобарном и изобарно-изотермическом процессе?
15. Можно ли непосредственно измерить изменение энтальпии в макроскопических процессах?
16. Энтальпия какого из следующих газообразных веществ – CH_4 или C_2H_2 – возрастает больше, если одинаковое число молей того и другого вещества нагреть от 298 до 300 К при постоянном давлении? Газы считайте идеальными.
17. Запишите уравнение Майера. Какую связь передает это уравнение?
18. Сформулируйте закон Джоуля–Гей-Люссака.
19. Запишите уравнения Пуассона. Какой процесс описывают эти уравнения?
20. Если считать кислород, озон, аргон, водород, углекислый газ, метан, ацетилен, водяной пар идеальными газами, то чему будет равна их изохорная теплоемкость при 298 К?
21. Возможно ли с помощью уравнений термодинамики вычислить полное значение энтальпии термодинамической системы?
22. Для описания каких процессов была введена в рассмотрение термодинамическая функция энтальпия?
23. За счет чего совершается работа адиабатического расширения идеального газа? Как при этом изменяется температура системы? Ответ поясните.
24. Как изменяются внутренняя энергия и температура идеального газа при его адиабатическом сжатии? Ответ поясните.
25. Дайте общие выражения для вычисления теплот изобарного, изохорного, изотермического и адиабатического процессов с участием идеального газа.

Задачи

Пример 1. Изохорный процесс. При исходных стандартных условиях $0,05 \text{ м}^3$ азота нагревают до 600°C при постоянном объеме. Каковы конечное давление газа и количество теплоты, затраченной на нагревание? Считайте азот идеальным газом.

При $V = \text{const}$, как следует из уравнения состояния идеального газа, давление прямо пропорционально температуре:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}, \text{ откуда } p_2 = p_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 101325 \cdot \frac{873}{298} = 296\,835 \text{ Па} \approx 2,97 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

(исходные условия – стандартные: $T_1 = 298 \text{ К}$; $p_1 = 1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$).

Для расчета теплоты процесса воспользуемся соотношением

$$Q_V = n C_V \Delta T.$$

Число молей газа n найдем из начальных условий:

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{101325 \cdot 0,05}{8,314 \cdot 298} = 2,045 \text{ моль}.$$

$$Q_V = 2,045 \cdot (5/2)R \cdot (873 - 298) = 2,045 \cdot 2,5 \cdot 8,314 \cdot 575 = 24\,441 \text{ Дж} \approx 24,4 \text{ кДж}.$$

Ответ: $p_2 = 2,97 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $Q_V = 24,4 \text{ кДж}$.

Пример 2. Изобарный процесс. При 25°C и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ в сосуде находится 1 кг азота. Вычислите Q , A и ΔU при изобарном расширении до трехкратного объема. Считайте азот идеальным газом.

Для вычисления требуемых в задаче величин (это будет видно из формул) необходимо рассчитать число молей газа, начальный объем газа и его конечную температуру.

Число молей газа рассчитывается легко, так как известна его масса:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{28} = 35,714 \text{ моль}.$$

Начальный объем газа рассчитываем, пользуясь уравнением Менделеева–Клапейрона:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{35,714 \cdot 8,314 \cdot 298}{101300} = 0,8735 \text{ м}^3.$$

Конечную температуру газа вычисляем, исходя из соотношения между температурой и объемом для изобарного процесса:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \text{ откуда } T_2 = T_1 \cdot \frac{V_2}{V_1} = 298 \cdot 3 = 894 \text{ К}.$$

Теперь находим требуемые величины:

$$Q_p = n C_p \Delta T = 35,714 \cdot (7/2) \cdot 8,314 \cdot (894 - 298) = 619\,388 \text{ Дж} \approx 619,4 \text{ кДж}$$

(воспользовались условием, что азот можно считать идеальным газом, а для двухатомного идеального газа изобарная теплоемкость равна $7/2R$);

$$A = p(V_2 - V_1) = p(3V_1 - V_1) = p \cdot 2V_1 = 101\,300 \cdot 2 \cdot 0,8735 = 176\,971 \text{ Дж} \approx 177,0 \text{ кДж};$$

$$\Delta U = Q - A = 619\,388 - 176\,971 = 442\,417 \text{ Дж} \approx 442,4 \text{ кДж}.$$

Ответ: $Q = 619,4 \text{ кДж}$; $A = 177,0 \text{ кДж}$; $\Delta U = 442,4 \text{ кДж}$.

Пример 3. Изотермический процесс. Газовая смесь, которую можно считать идеальным газом, содержит $0,12 \text{ кг}$ водорода и $1,4 \text{ кг}$ азота и находится под давлением 10 атм . Найдите работу изотермического расширения смеси при 298 К до давления $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

$$A = nRT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

давление $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ соответствует 1 атм . Для расчета работы по указанной формуле необходимо рассчитать число молей газа:

$$n = n_{H_2} + n_{N_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} + \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{120}{2} + \frac{1400}{28} = 60 + 50 = 110 \text{ моль}.$$

$$A = 110 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{10}{1} = 627530 \text{ Дж} \approx 627,3 \text{ кДж.}$$

Ответ: $A = 627,3 \text{ кДж.}$

Пример 4. Адиабатический процесс. 100 г CO_2 находятся при 0°C и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определите Q , A , ΔU , ΔH при адиабатном сжатии до достижения давления $2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Примите, что CO_2 подчиняется законам идеальных газов, а C_p° равна $37,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

В адиабатическом процессе происходит изменение всех трех параметров состояния системы: давления, объема и температуры. При расчетах требуется (хотя бы один раз) применить уравнение адиабаты либо в форме уравнения (4.3), либо в форме уравнения (4.4):

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}', \quad (4.3)$$

$$pV^\gamma = \text{const}'' . \quad (4.4)$$

Нужные величины определяем по следующим формулам:

$$Q = 0 \text{ (по определению),}$$

$$\Delta U = -A = nC_V \Delta T,$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T.$$

В уравнение адиабаты в обоих случаях входит объем, поэтому требуется определить объем системы в начальный и конечный моменты, а также конечную температуру. Объем V_1 находим из начальных условий по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{(100/44) \cdot 8,314 \cdot 273}{101300} = 0,051 \text{ м}^3.$$

Конечный объем V_2 рассчитываем по уравнению адиабаты в форме (4.4):

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma; \quad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma; \quad V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}; \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{C_V}{C_p} = \frac{37,1 - 8,314}{37,1} = 0,776$$

$$V_2 = 0,051 \cdot \left(\frac{1,013}{2,026}\right)^{0,776} = 0,030 \text{ м}^3.$$

Температуру T_2 проще найти (проще расчеты) по уравнению Менделеева–Клапейрона, чем по уравнению адиабаты в форме (4.4):

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{202600 \cdot 0,03}{(100/44) \cdot 8,314} = 322 \text{ К.}$$

Тогда

$$\Delta U = -A = (100/44) \cdot 28,786 \cdot (322 - 273) = 3206 \text{ Дж,}$$

$$\Delta H = (100/44) \cdot 37,1 \cdot 49 = 4132 \text{ Дж.}$$

Ответ: $Q = 0$; $A = -3206 \text{ Дж}$; $\Delta U = 3206 \text{ Дж}$; $\Delta H = 4132 \text{ Дж}$.

Пример 5. Сложный процесс. 1 моль идеального двухатомного газа, взятого при 300 К , нагревают до 600 К при постоянном давлении, а затем адиабатически расширяют до первоначальной температуры. Найдите работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

Сложный процесс состоит из двух процессов:

1) изобарное расширение;

2) адиабатическое расширение до первоначальной температуры.

Для каждого этапа нужно найти работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии, а затем сложить эти величины, поскольку работа, теплота, внутренняя энергия и энтальпия – экстенсивные величины и обладают свойством аддитивности.

Процесс 1:

$$A_1 = nR\Delta T = 1 \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) = 2494,2 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U_1 = nC_V \Delta T = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot 300 = 6235,5 \text{ Дж,}$$

$$Q_1 = A_1 + \Delta U_1 = 2494,2 + 6235,5 = 8729,7 \text{ Дж,}$$

$$\Delta H_1 = nC_P \Delta T = 1 \cdot (7/2) \cdot 8,314 \cdot 300 = 8729,7 \text{ Дж};$$

$\Delta H_1 = Q_1$, так как процесс изобарный (теплота изобарного процесса равна изменению энтальпии, а теплота изохорного – изменению внутренней энергии).

Процесс 2:

$$\Delta U_2 = -A_2 = nC_V \Delta T = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (300 - 600) = -6235,5 \text{ Дж}$$

(конечная температура процесса 2 равна первоначальной температуре 200 К),

$$Q_2 = 0 \text{ (адиабатический процесс),}$$

$$\Delta H_2 = nC_P \Delta T = 1 \cdot (7/2) \cdot 8,314 \cdot (300 - 600) = -8729,7 \text{ Дж.}$$

Сложный процесс в целом:

$$A = A_1 + A_2 = 2494,2 + 6235,5 = 8729,7 \text{ Дж,}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 8729,7 + 0 = 8729,7 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 6235,5 + (-6235,5) = 0,$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 8729,7 + (-8729,7) = 0,$$

$\Delta U = \Delta H = 0$, так как в процессе в целом $\Delta T = 0$; внутренняя энергия U и энтальпия H , в отличие от теплоты и работы, являются функциями состояния, и их изменение в любом процессе не зависит от пути перехода от начального состояния к конечному.

Как видно, для данного сложного процесса $A = Q$ в соответствии с первым законом термодинамики.

Ответ: $A = Q = 8729,7 \text{ Дж}$; $\Delta U = \Delta H = 0$.

Пример 6. Прочие расчеты. Каковы удельные теплоемкости c_P и c_V смеси газов, содержащей 10 г кислорода и 20 г азота? Газы считать идеальными.

Теплоемкости (и молярная, и удельная) являются экстенсивными параметрами и поэтому обладают свойством аддитивности:

$$C_P = \frac{m(N_2) \cdot C_P(N_2) + m(O_2) \cdot C_P(O_2)}{m(N_2) + m(O_2)};$$

$$c_P(N_2) = C_P(N_2) / M(N_2) = (7/2) \cdot 8,314 / 28 = 1,0393 \text{ Дж/(К·г)},$$

$$c_P(O_2) = C_P(O_2) / M(O_2) = (7/2) \cdot 8,314 / 32 = 0,9093 \text{ Дж/(К·г)},$$

$$c_P = \frac{20 \cdot 1,0393 + 10 \cdot 0,9093}{30} = 0,996 \text{ Дж/(К·г)}.$$

Аналогично

$$C_V = \frac{m(N_2) \cdot C_V(N_2) + m(O_2) \cdot C_V(O_2)}{m(N_2) + m(O_2)};$$

$$c_V(N_2) = C_V(N_2) / M(N_2) = (5/2) \cdot 8,314 / 28 = 0,7423 \text{ Дж/(К·г)},$$

$$c_V(O_2) = C_V(O_2) / M(O_2) = (5/2) \cdot 8,314 / 32 = 0,6495 \text{ Дж/(К·г)},$$

$$c_V = \frac{20 \cdot 0,7423 + 10 \cdot 0,6495}{30} = 0,711 \text{ Дж/(К·г)}.$$

Ответ: $c_P = 0,996 \text{ Дж/(К·г)}$; $c_V = 0,711 \text{ Дж/(К·г)}$.

Пример 7. Процесс испарения. Найдите изменение внутренней энергии при испарении 0,5 кг метанола при $T_{\text{нтк}} = 337,9 \text{ К}$. Теплота парообразования спирта при этой температуре равна 28,624 кДж/моль. Объемом жидкости пренебречь, пар считать идеальным газом.

В соответствии с первым законом термодинамики

$$\Delta U = Q - A.$$

$$Q = nQ_{\text{исп}},$$

где $Q_{\text{исп}}$ – молярная теплота испарения (или парообразования).

Процессы фазового перехода протекают в условиях постоянства давления и температуры (изобарно-изотермические), на это в данном примере указывает приведенная $T_{\text{нтк}}$, что означает нормальная температура кипения, т.е. T кипения при 1 атм. Для изобарного процесса

$$A = p\Delta V = p(V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}}) = pV_{\text{пар}} = nRT_{\text{нтк}}$$

(объемом жидкости можно пренебречь и $V_{\text{ж}} = 0$; так как пар следует считать идеальным газом, то можно воспользоваться уравнением Менделеева–Клапейрона $pV = nRT$).

$$n = m / M = 500 / 32 = 15,625 \text{ моль},$$

$$Q = 15,625 \cdot 28\,624 = 447\,250 \text{ Дж},$$

$$A = 15,625 \cdot 8,314 \cdot 337,9 = 43\,895 \text{ Дж},$$

$$\Delta U = 447\,250 - 43\,895 = 403\,355 \text{ Дж} \approx 403,4 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta U = 403,4 \text{ кДж}$.

Изохорные процессы

4.26. Если 2 моля He (идеальный газ) нагреть на один градус в закрытом сосуде объемом 1 л, то чему будет равна работа этого процесса?

4.27. Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 5 г азота от 15 до 25 °С при постоянном объеме. Считайте азот идеальным газом.

4.28. Для процесса нагревания азота общим объемом 100 м³ ($V = \text{const}$) от 20 до 30 °С найдите A , Q , ΔU , ΔH ; давление при исходной температуре стандартное. Примите, что азот – это идеальный двухатомный газ.

4.29. При 25 °С и $1,013 \cdot 10^5$ Па в сосуде находится 1 кг азота. Вычислите Q , A и ΔU при изохорном увеличении давления до $2,026 \cdot 10^5$ Па. Считайте азот идеальным газом.

4.30. 100 г CO₂ находится при 0 °С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Определите Q , A , ΔU , ΔH при изохорном нагревании до достижения давления $2,026 \cdot 10^5$ Па. Примите, что CO₂ подчиняется законам идеальных газов, а C_p° равна 37,1 Дж/(моль·К).

4.31. При начальных нормальных условиях 0,02 м³ аргона нагревают до 800 °С при постоянном объеме. Каковы конечное давление газа и количество теплоты, затраченной на нагревание? Считайте аргон идеальным газом.

4.32. Определите количество теплоты, которое необходимо для нагревания при $V = \text{const}$ 25 г кислорода, находящегося при 350 °С, от $1,013 \cdot 10^5$ до $5,065 \cdot 10^5$ Па. Считайте кислород идеальным газом.

4.33. Азот массой 5 кг (идеальный газ), нагретый на 150 К, сохранил неизменный объем. Найдите: 1) количество теплоты, сообщенное газу; 2) изменение внутренней энергии; 3) совершенную газом работу.

Изобарные процессы

4.34. Идеальный газ, расширяясь от 0,01 до 0,016 м³ при постоянном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии.

4.35. Какое количество работы будет совершено 1 кг CO₂ при повышении его температуры на 200 °С при постоянном давлении? Считайте CO₂ идеальным газом.

4.36. При постоянном давлении $9,59 \cdot 10^4$ Па нагревают 5 м³ азота. Определите совершенную работу, если газ расширился до 8 м³. Считайте азот идеальным газом.

4.37. 100 г CO₂ находятся при 0 °С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Определите Q , A , ΔU , ΔH при изобарном расширении до объема 0,2 м³. Примите, что CO₂ подчиняется законам идеальных газов, а C_p° равна 37,1 Дж/(моль·К).

4.38. Определите количество теплоты и работы при расширении азота от 0,5 до 4 м³ при $p = \text{const} = 0,932 \cdot 10^5$ Па; начальная температура 26,8 °С. Считайте азот идеальным газом.

4.39. Определите количество теплоты и работы при расширении паров воды (идеальный газ) от 1 до 5 м³ при $p = \text{const} = 0,8 \cdot 10^5$ Па; начальная температура 30 °С.

4.40. Какое количество теплоты потребуется на нагревание 500 л кислорода (идеальный газ) от 25 до 200 °С в цилиндрическом сосуде, закрытом невесомым поршнем? Внешнее давление 1 атм.

4.41. Идеальный газ, расширяясь от 0,1 до 0,15 м³ при постоянном давлении 1,013·10⁵ Па, поглощает 150 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии.

4.42. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть 10 г паров ртути на 10 °С при постоянном давлении? Считать пары ртути одноатомным идеальным газом.

4.43. Ацетилен (идеальный газ) расширяется от 100 до 300 л при постоянном стандартном внешнем давлении и поглощает 37 кДж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа и изменение энтальпии в этом процессе.

4.44. Для процесса нагревания 1 кг СО (идеальный газ) на 100 °С при постоянном давлении рассчитайте A , Q , ΔU .

4.45. В цилиндрическом сосуде, закрытом невесомым поршнем, 1 м³ водорода находится при 0 °С. Внешнее давление 9,72·10⁴ Па. Какое количество теплоты потребуется на нагревание водорода до 300 °С? Считайте водород идеальным газом.

4.46. Определите работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии для процесса обратимого изобарного расширения 3 моля двухатомного идеального газа при его нагревании от 298 до 400 К.

4.47. 100 г криптона находятся при 25 °С и давлении 1,013·10⁵ Па. Определите Q , A , ΔU , ΔH при изобарном расширении до объема 0,2 м³. Примите, что криптон подчиняется законам идеальных газов.

4.48. Идеальный газ, расширяясь от 0,01 до 0,016 м³ при постоянном давлении 1,013·10⁵ Па, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии.

4.49. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть 100 г паров натрия (идеальный одноатомный газ) на 20 °С при постоянном давлении?

4.50. Гелий массой 1 кг (идеальный газ) был нагрет на 100 К при постоянном давлении. Определите: 1) количество теплоты, переданное газу; 2) работу расширения; 3) приращение внутренней энергии газа.

4.51. В процессе дыхания при расширении и сжатии легких человек затрачивает энергию. Каждый вздох взрослого человека сопровождается выталкиванием 0,5 л газа при давлении 1 атм. Это происходит примерно 15 000 раз в сутки. Оцените величину этой работы в течение 24 часов.

Изотермические процессы

4.52. При 0 °С и начальном давлении 5,065·10⁵ Па 2 л азота расширяются изотермически до давления 1,013·10⁵ Па. Вычислите работу и количество поглощенной теплоты. Считайте азот идеальным газом.

4.53. При температуре 300 К идеальный газ обратимо и изотермически расширяется от 10 до 100 л. Количество поглощенного при этом тепла равно 17,26 кДж. Сколько молей газа участвует в этом процессе?

4.54. Вычислите работу расширения, если 100 г водорода при 50 °С расширяются от 0,04 до 0,2 м³. Считайте водород идеальным газом.

4.55. При 100 °С 6 г кислорода занимают объем 4 л. Вычислите работу при изотермическом расширении до объема 4,5 л. Считайте кислород идеальным газом.

4.56. Определите работу, необходимую для изотермического сжатия 1 кг-моль СО₂ от 1,02·10⁵ до 35,70·10⁵ Па при 20 °С. Считайте СО₂ идеальным газом.

4.57. При $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и начальном давлении $4,052 \cdot 10^5\text{ Па}$ 5 л кислорода (идеальный газ) расширяются изотермически до давления $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$. Вычислите работу и количество поглощенной теплоты.

4.58. Одинаковое число молей двух газов X и Y в идеальном состоянии изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 . Оба газа находятся при одинаковой температуре, но теплоемкость газа X в два раза больше теплоемкости газа Y . Дайте формулу для расчета работы расширения и укажите, для какого из этих газов работа расширения больше.

4.59. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии 15 л идеального газа при $36,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и начальном давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$, если его объем уменьшится в 5 раз?

4.60. Определите работу, теплоту, изменение внутренней энергии в процессе изотермического расширения 3 моль водяного пара (идеальный газ) от $0,5 \cdot 10^5$ до $0,2 \cdot 10^5\text{ Па}$ при 330 К .

4.61. Для процесса изотермического сжатия 10 л криптона (идеальный газ) при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и начальном давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ рассчитайте A , Q , ΔU , если объем газа в ходе процесса уменьшится в 3 раза.

4.62. 100 г азота находятся при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 10^5 Па . Рассчитайте теплоту изотермического процесса расширения азота до объема 200 л. Считайте азот идеальным газом.

4.63. 100 г CO_2 находятся при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$. Определите Q , A , ΔU , ΔH при изотермическом расширении до объема $0,2\text{ м}^3$. Примите, что CO_2 подчиняется законам идеальных газов.

4.64. При начальных давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$, объеме 25 л и постоянной температуре $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ воздух расширяется до объема 100 л. Определите работу, совершенную газом, и его конечное давление. Считайте воздух идеальным газом.

4.65. Какое количество теплоты надо отвести в процессе сжатия 1 кг водяного пара (идеальный газ) от $p_1 = 98\,066\text{ Па}$ до $p_2 = 5\text{ атм}$, чтобы обеспечить изотермичность процесса при $T = 350\text{ К}$?

4.66. При $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 кг воздуха (молекулярная масса 29 г/моль) изотермически расширяются от $1,025 \cdot 10^6$ до $1,342 \cdot 10^5\text{ Па}$. Определить объемы в начале и конце процесса расширения, совершенную работу и количество подведенной теплоты.

4.67. При $2,142 \cdot 10^5\text{ Па}$ и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 кг воздуха (молекулярная масса 29 г/моль) подвергаются изотермическому сжатию до $1/3$ первоначального объема. Какое при этом установится давление, какую работу необходимо затратить и сколько теплоты при этом отводится?

Адиабатические процессы

4.68. При $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 г кислорода сжимаются адиабатно от 8 до 5 л. Определите конечную температуру, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии. Считайте кислород идеальным газом.

4.69. При начальных условиях $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $10,13 \cdot 10^5\text{ Па}$ 8 г кислорода расширяются адиабатно до давления $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$. Вычислите конечную температуру и работу, совершенную кислородом. Считайте кислород идеальным газом.

4.70. Два газа – одноатомный и двухатомный – адиабатически расширяются. Для какого из этих газов работа расширения будет больше, если число молей обоих газов одинаково и температура того и другого газа понизилась на одинаковую величину?

4.71. Два моля идеального двухатомного газа, находящегося при $T_1 = 300\text{ К}$ и $p_1 = 3\text{ атм}$, адиабатически расширяются до давления $p_2 = 0,5\text{ атм}$. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также A , ΔU , ΔH в этом процессе.

4.72. Один моль углеводорода расширяется обратимо и адиабатически втрое по объему, при этом температура падает от 325 до 275 К. Чему равно значение C_p ?

4.73. Два моля метана (идеальный газ), находящиеся в объеме 10 л при 280 К, подвергли адиабатическому расширению до удвоения объема. Рассчитайте конечную температуру, A , ΔU , ΔH .

4.74. Определите работу адиабатического обратимого расширения 3 моль аргона (идеальный газ) от 0,05 до 0,5 м³. Начальная температура газа 298 К.

4.75. Определите конечную температуру и работу при адиабатном сжатии 10 л азота до 1/10 его первоначального объема, если начальные температура 26,8 °С и давление $1,013 \cdot 10^5$ Па. Считайте азот идеальным газом.

4.76. При начальных условиях 27 °С и $10,13 \cdot 10^5$ Па 8 г кислорода расширяются адиабатно до давления $1,013 \cdot 10^5$ Па. Вычислите конечную температуру и работу, совершенную кислородом. Считайте кислород идеальным газом.

4.77. Определите работу адиабатного сжатия 1 моль двухатомного идеального газа при повышении температуры от 15 до 25 °С.

4.78. Рассчитайте работу при адиабатном сжатии 0,5 м³ криптона (идеальный газ) до 1/5 его первоначального объема, если начальные температура 15 °С и давление $0,3 \cdot 10^5$ Па.

4.79. Два моля идеального двухатомного газа, находящиеся при 250 К и давлении 1,5 атм, обратимо и адиабатически сжали до $T_2 = 300$ К. Рассчитайте конечные p и объем, а также A , ΔU , ΔH .

4.80. В цилиндре при 18 °С и $1,013 \cdot 10^5$ Па находится гремучая смесь. При изменении объема от 0,377 до 0,0302 л произошел взрыв. Определите температуру и давление в момент взрыва, если сжатие происходит без теплообмена с окружающей средой. Считайте гремучую смесь идеальным газом.

4.81. 100 г азота находятся при 0 °С и давлении 1 атм. Найдите работу, затраченную на адиабатное сжатие газа до 1,5 атм. Как изменится работа, если сжатие подвергается 100 г аргона? Газы считайте идеальными.

4.82. Работа, затраченная на адиабатное сжатие 3 кг воздуха (молекулярная масса 29 г/моль), равна 471 кДж. Начальная температура 15 °С. Определите изменение внутренней энергии и конечную температуру. Изохорную теплоемкость воздуха принять равной 0,732 Дж/(г·К).

4.83. При адиабатном сжатии 1 кг кислорода совершена работа 100 кДж. Определите конечную температуру T_2 газа, если до сжатия кислород находился при температуре $T_1 = 300$ К.

4.84. В некотором адиабатическом процессе с участием 1 моля идеального газа при увеличении давления в 2 раза объем уменьшился в 2,5 раза. Каков показатель адиабаты (коэффициент Пуассона) для данного процесса?

Сложные процессы. Прочие расчеты

4.85. 1 моль одноатомного идеального газа вступает в следующий цикл: 1) изотермическое расширение от $V_1 = 22,4$ л до $V_2 = 44,8$ л, при этом давление падает с 2 до 1 атм; 2) изобарное сжатие при $p_2 = 1$ атм от V_2 до такого объема V_3 , чтобы при последующем адиабатическом сжатии система вернулась в исходную точку; 3) адиабатическое сжатие от V_3 и $p_2 = 1$ атм до $V_1 = 22,4$ л и $p_1 = 2$ атм. Рассчитайте: а) работу каждого процесса этого цикла и общую работу, совершенную газом в цикле; б) ΔU для каждого процесса этого цикла; в) ΔH для каждого процесса этого цикла. (При решении этой задачи удобнее вначале ука-

занный цикл изобразить на графике и рассчитать параметры T , V , p для каждой из трех точек цикла.)

4.86. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии в следующем двустадийном процессе с участием 1 моля идеального двухатомного газа: 1) адиабатическое сжатие от $T_1 = 300$ К и $p_1 = 1$ атм до $p_2 = 2$ атм; 2) изотермическое расширение при T_2 от p_2 до p_1 .

4.87. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии в следующем двустадийном процессе с участием 1 моля идеального двухатомного газа: 1) изотермическое сжатие при 250 К от $p_1 = 1$ атм до $p_2 = 1,5$ атм; 2) изобарное расширение при p_2 до удвоения объема.

4.88. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии в следующем двустадийном процессе с участием 1 моля идеального одноатомного газа: 1) изохорное нагревание при $V = 20$ л от $p_1 = 760$ торр до утроенного давления p_2 ; 2) изотермическое расширение при T_2 от p_2 до p_1 .

4.89. В каком из следующих четырех процессов с участием идеального газа работа расширения наибольшая:

- а) 1 кмоль CO_2 изотермически расширяется при $T = 1000$ К от 10 до 100 м³;
- б) 1 кмоль H_2 изотермически расширяется при $T = 1000$ К от 10 до 100 м³;
- в) 4 кмоль CO_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 1300 К;
- г) 2 кмоль H_2 расширяются изобарически при нагревании от 300 до 1300 К.

4.90. 12 г гелия (идеальный газ) нагревается от 250 до 400 К. Какое количество теплоты сообщается системе и какая работа при этом совершается, если: 1) $p = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$?

4.91. 100 г азота (идеальный газ) находятся при 0 °С и давлении 1 атм. Найдите теплоту и работу, а также изменение внутренней энергии газа в следующих процессах: 1) изотермическое расширение до объема 200 л; 2) изохорное увеличение давления до 1,5 атм; 3) изобарное расширение до двукратного объема.

4.92. Используя приближение идеального газа, оцените изменение внутренней энергии 1 л азота, находящегося при 2 атм и 298 К, при повышении температуры на 10 К. Какая энергия потребуется для того, чтобы нагреть 1 моль азота (газ) с 0 до 298 К?

4.93. Вычислите число молей газа в 1 м³ атмосферного воздуха при стандартных условиях, считая воздух идеальным газом.

4.94. С помощью уравнения состояния идеального газа рассчитайте объем 1 моля газа при 25 °С и давлении 1 атм. Этот объем называется *объемом Авогадро*.

4.95. Атмосфера Венеры на 98 % состоит из CO_2 газ. Температура на поверхности Венеры около 750 К, давление около 90 атм. Используя уравнение состояния идеального газа, рассчитайте объем 1 моля CO_2 при этих условиях.

4.96. На нагревание 160 г кислорода на 12 К было затрачено количество теплоты 1,76 кДж. Как протекал процесс: при постоянном объеме или постоянном давлении?

4.97. Определите удельную теплоемкость c_V смеси идеальных газов, содержащей 5 л водорода и 3 л гелия. Газы находятся при одинаковых условиях.

4.98. В цилиндре под поршнем находится водород массой 20 г при температуре $T_1 = 300$ К. Водород сначала расширился адиабатно, увеличив свой объем в 5 раз, а затем был сжат изотермически, причем объем газа уменьшился в 5 раз. Найдите температуру T_2 в конце адиабатного расширения и полную работу A , совершенную газом. Изобразите процесс графически.

Процессы испарения (конденсации)

4.99. Определите работу испарения 3 молей метанола при $T_{\text{нтк}} = 337,9$ К. Плотности жидкой фазы и пара при этой температуре составляют 751,0 и 1,222 кг/м³ соответственно.

4.100. Определите изменение внутренней энергии при испарении 20 г этанола при температуре кипения, если удельная теплота испарения равна 857,7 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения – 607 см³/г. Объемом жидкости пренебречь.

4.101. Определите работу испарения 2 молей этанола при $T_{\text{нтк}} = 78,3$ °С. Плотность жидкой фазы при этой температуре составляет 0,7541 г/см³. Пары этанола считать идеальным газом.

4.102. Один моль водяных паров обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 100 °С. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе, если удельная теплота испарения воды при 100 °С равна 2260 Дж/г. Водяные пары считайте идеальным газом.

4.103. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии при испарении 6 г толуола при стандартном давлении. Температура кипения толуола равна 383 К, теплота его испарения составляет 33,6 кДж/моль. Объемом жидкости пренебречь, пар считать идеальным газом.

4.104. Теплота испарения бутана при стандартном давлении равна 22,4 кДж/моль. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии при испарении 9,8 г бутана, если $T_{\text{нтк}} = 272,6$ К. Объемом жидкости пренебречь, пар считать идеальным газом.

5. Теплоемкость. Расчет теплоты процесса

Теплоемкость – это теплота, поглощаемая при нагревании 1 кг или 1 моля вещества (т.е. удельная – c или молярная – C теплоемкость) на ΔT градусов в тех или иных условиях ($V = \text{const}$, $p = \text{const}$ или другие условия) при отсутствии полезной работы. Различают теплоемкость среднюю и истинную.

Истинная теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P .$$

Средняя теплоемкость в интервале температур $T_1 - T_2$:

$$\bar{C}_V = \frac{Q_V}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1} ; \quad \bar{C}_P = \frac{Q_P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} .$$

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнениями

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT ; \quad C = (\lim_{T_2 - T_1 \rightarrow 0} \bar{C})_{T_2 - T_1 \rightarrow 0} = \frac{d[\bar{C}(T_2 - T_1)]}{dT} .$$

Зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнениями*:

- для неорганических веществ $C_P = a + bT + c'T^{-2}$,
- для органических соединений $C_P = a + bT + cT^2 + dT^3$,

где a, b, c, c', d – коэффициенты, подбираемые эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов. Данные коэффициенты приводятся в справочниках (с указанием температурного интервала, в котором их значения действительны). Также в справочниках указываются рассчитанные значения теплоемкостей для стандартных условий $C_{P,298}^o$.

Расчет теплоты процесса при нагревании (охлаждении) вещества:

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P^o dT , \quad Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V^o dT .$$

Очевидно, что теплота нагревания будет величиной положительной, а теплота охлаждения – отрицательной, в соответствии с принятой в термодинамике системой знаков теплоты.

Зависимость энтальпии вещества от температуры:

$$H_T^o = H_o^o + \int_0^T C_P^o dT ; \quad H_T^o = H_{298}^o + \int_{298}^T C_P^o dT .$$

Если в интересующем нас интервале температур происходят фазовые превращения, то уравнение будет иметь вид

$$H_T^o = H_o^o + \int_0^{T_{\text{пер}}} C_P^{o/I} dT + \Delta H_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} C_P^{o/II} dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_P^{o/III} dT + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_P^{o/IV} dT ,$$

где $\Delta H_{\text{пер}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплоты перекристаллизации, плавления и испарения; $C_P^{o/I}$, $C_P^{o/II}$, $C_P^{o/III}$, $C_P^{o/IV}$ – теплоемкости вещества в низкотемпературном кристаллическом состоянии, в высокотемпературном кристаллическом состоянии, в жидком и газообразном состояниях.

* Для эмпирического описания температурной зависимости теплоемкостей в области средних температур обычно применяют степенные полиномы. В соответствии с необходимой точностью опытных данных применяют формулы с разным числом слагаемых

$$\begin{aligned} C_P &= a + bT, \\ C_P &= a + bT + c'T^{-2}, \\ C_P &= a + bT + cT^2 + c'T^{-2}, \\ C_P &= a + bT + cT^2 + dT^3 + c'T^{-2} \text{ и т.п.} \end{aligned}$$

и по опытным данным подбирают наилучшие значения эмпирических параметров a, b, c, d, c' и т.д.

Применяя подобные эмпирические формулы, следует иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, записанные аппроксимационные формулы в принципе неправильно передают значения теплоемкостей при низких температурах и их можно использовать только при средних температурах и только в том интервале температур, для которого подобраны параметры a, b, c и т.д. Вне этого интервала те же формулы приводят к очевидным погрешностям. При $T \rightarrow 0$ аппроксимационные полиномы дают неверное предельное значение $C(0) \rightarrow a$, тогда как реальная теплоемкость стремится к нулю. При $T \rightarrow \infty$ аппроксимационный полином дает $C(\infty) \rightarrow \infty$, что также не соответствует опыту.

Во-вторых, численные значения подбираемых эмпирических коэффициентов a, b, c и т.д. изменяются при использовании различного числа слагаемых в степенных полиномах. Поэтому этим коэффициентам не следует придавать какого-либо иного смысла, кроме того, что полином в целом для некоторого интервала температур с требуемой точностью описывает интересующую нас функцию $C_p(T)$.

В настоящее время в большинстве справочников физико-химических величин изобарная молярная теплоемкость неорганических величин описывается полиномом

$$C_p = a + bT + c'T^{-2},$$

а теплоемкость органических веществ – полиномом

$$C_p = a + bT + cT^2.$$

Теплоемкость жидкостей и твердых тел

При отсутствии экспериментальных данных для оценки теплоемкости кристаллических веществ можно пользоваться следующим правилом: молярная теплоемкость сложных веществ равна сумме молярных теплоемкостей входящих в них элементов, т.е. является величиной аддитивной. В основе этого правила лежит установленная *Дюлонгом и Пти* (1819) закономерность о постоянстве величины молярной теплоемкости металлов C_v , приблизительно равной $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \approx 3R$. При комнатной температуре теплоемкость многих твердых веществ с атомной решеткой достигает предельного значения $3R$. У неметаллов молярная теплоемкость при комнатной температуре значительно меньше, так как ее предельное значение достигается при температуре выше комнатной.

Для многих соединений выполняется приблизительное *правило Неймана–Коппа* (1831): при комнатной температуре теплоемкость C_p сложного кристаллического вещества равна сумме теплоемкостей образующих соединение простых веществ.

Атомная теплоемкость некоторых простых веществ приведена в табл. 2.

Таблица 2

Атомная теплоемкость некоторых простых веществ

Элемент	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P
C_p , Дж/(моль·К) твердых веществ	7,53	9,62	11,3	11,72	15,9	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01
C_p , Дж/(моль·К) жидких веществ	11,72	17,99	–	19,66	–	26,10	24,27	29,29	30,96	29,29

По этому правилу молярная теплоемкость равна, например, для CaCO_3 :

$$C_p = 25,0 + 7,53 + 3 \cdot 16,74 = 82,75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

а экспериментальное $C_p = 82,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ при 298 К.

Молярные теплоемкости органических жидкостей рассчитывают суммированием атомно-групповых составляющих (инкрементов) теплоемкостей (табл. 3).

Таблица 3

Величины некоторых групповых вкладов изобарных теплоемкостей ($T = 298 \text{ K}$)

Атом или группа	C_p , Дж/(моль·К)	Атом или группа	C_p , Дж/(моль·К)
– CH ₃	41,32	– O –	35,02
– CH ₂ –	26,45	– NH ₂	63,6
– CN	58,16	– (C = O) – OH	79,90
– C ₆ H ₅	127,61	– (C = O) – O [–]	60,75
– CH –	22,69	– (C = O) –	61,5

Задачи

Пример 1. Нагревание (охлаждение), не включающее фазовый переход. Рассчитайте изменение энтальпии при нагревании 2 кг α -SiO₂ от 298 до 800 К при постоянном стандартном давлении, если зависимость теплоемкости от T выражается уравнением

$$C_{p}^{\circ} = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} T - \frac{113 \cdot 10^5}{T^2} \text{ Дж/(К·моль)}.$$

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\circ} dT = n \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right],$$

$$n = m / M = 2000 / 60 = 33,333 \text{ моль},$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 33,333 \left[46,94(800 - 298) + \frac{34,31 \cdot 10^{-3}}{2}(800^2 - 298^2) + 113 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) \right] = \\ &= 33,333 \cdot (23564 + 9456 - 2379) = 33,333 \cdot 30623 = 1\,020\,756 \text{ Дж} \approx 1021 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H = 1021 \text{ кДж}$.

Пример 2. Нагревание (охлаждение), включающее фазовый переход. Вычислите изменение энтальпии при нагревании 1 моль AgCl от 298 до 1000 К при стандартном давлении. При 728 К происходит плавление AgCl, $\Delta H_{\text{пл}} = 13,21 \text{ кДж/моль}$. Зависимость теплоемкости AgCl_{тв} от T возьмите из справочника, теплоемкость AgCl_ж примите в интервале температур 728–1000 К практически постоянной и равной 66,99 Дж/(моль·К).

$$\Delta H = n \left[\int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_{p, \text{тв}}^{\circ} dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T C_{p, \text{ж}}^{\circ} dT \right], \quad n = 1 \text{ моль}.$$

В соответствии со справочными данными для AgCl_{тв}

$$C_{p, \text{тв}}^{\circ} = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - \frac{113 \cdot 10^5}{T^2} \text{ Дж/(К·моль)}.$$

$$\begin{aligned} \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_{p, \text{тв}}^{\circ} dT &= \int_{298}^{T_{\text{пл}}} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT = a(T_{\text{пл}} - 298) + \frac{b}{2}(T_{\text{пл}}^2 - 298^2) - c' \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 62,26(728 - 298) + \frac{4,18 \cdot 10^{-3}}{2}(728^2 - 298^2) + 113 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{728} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 26\,772 + 922 - 2240 = 25\,454 \text{ Дж}, \end{aligned}$$

$$\int_{T_{\text{пл}}}^T C_{p, \text{ж}}^{\circ} dT = C_{p, \text{ж}}^{\circ} (T - T_{\text{пл}}) = 66,99 \cdot (1000 - 728) = 18\,221 \text{ Дж},$$

$$\Delta H = 25\,454 + 13\,210 + 18\,221 = 56\,885 \text{ Дж} = 56,885 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta H = 56,885 \text{ кДж}$.

Пример 3. Переход от истинной теплоемкости к средней. Истинная атомная теплоемкость ромбической серы выражается уравнением

$$C_P = 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К·моль)}.$$

Рассчитайте среднюю атомную теплоемкость в интервале температур от 0 до 95,6 °С.

$$\begin{aligned} \bar{C} &= \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right] = \\ &= a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) = 14,98 + \frac{26,11 \cdot 10^{-3}}{2} (368,6 + 273) = 14,98 + 8,38 = 23,36 \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

Ответ: $\bar{C}_P = 23,35 \text{ Дж/(К·моль)}$.

Пример 4. Переход от средней теплоемкости к истинной. Средняя удельная теплоемкость для CO₂ в интервале температур от 0 до 1000 °С выражается уравнением

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

Найдите истинную молярную теплоемкость CO₂ при 500 °С.

Для начала перейдем от удельной теплоемкости к молярной, умножив уравнение зависимости удельной теплоемкости от температуры на молярную массу CO₂, равную 44 г/моль:

$$\begin{aligned} \bar{C}_P &= 44 \cdot (1,003 + 10,27 \cdot 10^{-5} T + 19,41 \cdot 10^3 T^{-2}) = \\ &= 44,132 + 451,88 \cdot 10^{-5} T + 854,04 \cdot 10^3 T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)}. \end{aligned}$$

Связь между истинной и средней теплоемкостью задается выражением

$$C = \frac{d[\bar{C}(T_2 - T_1)]}{dT},$$

т.е. уравнение зависимости \bar{C}_P от T надо умножить на разность неких двух температур, а затем продифференцировать по T . Обе температуры (T_2 и T_1) не могут быть заданы конкретными числами; уравнение действительно в интервале температур 0–1000 °С (273–1273 К), поэтому T_1 принимаем равной 273 (нижней границе интервала), а верхняя граница может быть произвольной, обозначим ее T ($273 < T \leq 1273$). Таким образом, вышеприведенную зависимость умножаем на $(T - 273)$ и учитываем подобные слагаемые:

$$\begin{aligned} \bar{C}_P(T - 273) &= (44,132 + 451,88 \cdot 10^{-5} T + 854,04 \cdot 10^3 T^{-2}) \cdot (T - 273) = \\ &= 44,132 T + 451,88 \cdot 10^{-5} T^2 + 854,04 \cdot 10^3 T^{-1} - 12\,048 - 1,234 T - 233,15 \cdot 10^6 T^{-2} = \\ &= -12\,048 + 42,898 T + 451,88 \cdot 10^{-5} T^2 + 854,04 \cdot 10^3 T^{-1} - 233,15 \cdot 10^6 T^{-2}. \end{aligned}$$

Дифференцируем по T :

$$C_P = \frac{d[\bar{C}(T - 273)]}{dT} = 42,898 + 903,76 \cdot 10^{-5} T - 854,04 \cdot 10^3 T^{-2} + 466,3 \cdot 10^6 T^{-3}.$$

Теперь у нас есть зависимость истинной молярной теплоемкости от T в интервале температур 273–1273 К, и мы можем рассчитать эту величину для любой температуры в указанном интервале. В задаче нужно найти C_P для 500 °С = 773 К:

$$C_P = 42,898 + 5,18 - 2,60 + 2,48 = 49,42 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

Ответ: $C_P = 49,42 \text{ Дж/(К·моль)}$.

Нагревание (охлаждение), не включающее фазовый переход

5.1. Пользуясь справочными данными, определите изменение энтальпии 1 моля водорода при изменении температуры от 25 до 0 °С при стандартном давлении.

5.2. Пользуясь данными справочника о зависимости теплоемкости азота от температуры, рассчитайте изменение энтальпии при изобарном нагревании 1 моля азота от 300 до 600 К.

5.3. Комната имеет площадь 20 м^2 и высоту 4 м . Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть воздух (идеальный газ) в этой комнате от 10 до $20 \text{ }^\circ\text{C}$ при $p = \text{const} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если для азота и кислорода зависимость молярной теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_p^\circ = 27,19 + 4,18 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5.4. Зависимость молярной теплоемкости газообразной серы от температуры можно выразить уравнением

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

Рассчитайте изменение энтальпии при нагревании 1 моля газообразной серы от 273 до 1000 К .

5.5. 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 энтальпии в этом процессе. Зависимость теплоемкости азота от температуры выражается уравнением

$$C_v^\circ = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5.6. Вычислите изменение энтальпии азота при охлаждении 1 м^3 дымовых газов от 230 до $15 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном давлении 1 атм . Содержание азота в дымовых газах 80% (объемных). Зависимость молярной теплоемкости азота от температуры имеет вид

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

5.7. Молярная теплоемкость водяного пара выражается уравнением

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

Какое количество теплоты выделится при охлаждении 90 г пара от 307 до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$?

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

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

Найдите изменение энтальпии при нагревании 1 моля этого вещества от 600 до 900 К .

5.9. Молярная теплоемкость CaO выражается уравнением

$$C_p^\circ = 48,83 + 4,519 \cdot 10^{-3} T - 6,527 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 10 кг CaO от 0 до $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.10. Какое количество теплоты поглощается при нагревании 2 кг меди от 25 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, если молярная теплоемкость меди выражается уравнением

$$C_p^\circ = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5.11. Удельная теплоемкость ртути выражается уравнением

$$c_p^\circ = 0,1479 - 2,89 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж/}(\text{г} \cdot \text{град}).$$

Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г ртути от 0 до $357 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.12. Найдите расход теплоты на нагревание 1 кг $\text{CdCl}_2 \cdot \text{тв}$ от 298 до 800 К , если молярная теплоемкость хлористого кадмия может быть выражена уравнением

$$C_p^\circ = 61,25 + 4,017 \cdot 10^{-2} T \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5.13. Найдите расход теплоты на нагревание 1 моля NiCl_2 от 298 до 500 К , если молярная теплоемкость хлористого никеля может быть выражена уравнением

$$C_p^\circ = 73,27 + 1,323 \cdot 10^{-2} T - 4,98 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5.14. Зависимость атомной теплоемкости металлического ниобия от температуры выражается уравнением

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

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

5.15. Пользуясь справочными данными о зависимости теплоемкости газообразной двухатомной серы от температуры, найдите уравнение $H_T - H_{273} = f(T)$ и рассчитайте $H_{1000} - H_{273}$.

5.16. Пользуясь справочными данными о зависимости теплоемкости газообразного двухатомного фосфора от температуры, найдите уравнение $H_T - H_{278} = f(T)$ и рассчитайте расход теплоты на изобарное нагревание 1 моля P_2 от 600 до 900 К.

5.17. Молярная теплоемкость кварца SiO_2 выражается уравнением

$$C^o_P = 46,95 + 34,36 \cdot 10^{-3} T + 11,3 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Получите уравнение для вычисления теплоты, расходуемой на нагревание 1 кг кварца от T_1 до T_2 .

5.18. Вычислите отношение работы расширения к количеству теплоты, затраченной на нагревание 1 кг меди от 0 до 250 °С. Коэффициент объемного расширения меди равен $5,01 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$, плотность меди $8,93 \text{ г/см}^3$, удельная теплоемкость в указанном интервале температур $0,392 \text{ Дж/(град} \cdot \text{г)}$.

5.19. Вычислите отношение работы расширения к количеству теплоты, затраченной на нагревание $0,02 \text{ м}^3$ воздуха (начальный объем) от 27 до 227 °С при постоянном стандартном давлении. Для кислорода и азота истинная молярная теплоемкость рассчитывается по уравнению

$$C^o_P = 27,2 + 4,18 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Нагревание (охлаждение), включающее фазовый переход

5.20. Атомная теплоемкость меди выражается уравнением

$$C^o_P = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Удельная теплота плавления меди равна $179,9 \text{ Дж/г}$. Какое количество теплоты выделится при затвердевании 1 кг расплавленной меди, взятой при ее температуре плавления 1065 °С , до 15 °С ?

5.21. Сколько тепла потребуется на перевод 500 г алюминия ($T_{\text{пл}} = 658 \text{ °С}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 92,4 \text{ кал/г}$), взятого при 20 °С , в расплавленное состояние, если для твердого алюминия

$$c^o_P = 0,183 + 1,096 \cdot 10^{-4} T \text{ кал/(г} \cdot \text{К)} ?$$

5.22. Зависимость теплоемкости твердого алюминия от температуры выражается уравнением

$$c^o_P = 0,7649 + 4,581 \cdot 10^{-4} T \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}.$$

Алюминий плавится при $958,7 \text{ К}$, его удельная теплота плавления при этой температуре $386,2 \text{ Дж/г}$. Вычислите, какое количество теплоты потребуется на то, чтобы получить 1 кг расплавленного алюминия при температуре плавления, если начальная температура была 298 К .

5.23. Средняя молярная теплоемкость $NaOH_{\text{тв}}$ в интервале температур $298\text{--}595 \text{ К}$ составляет $80,32 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ и $NaOH_{\text{ж}}$ в интервале температур $595\text{--}900 \text{ К}$ составляет $85,35 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Определите количество теплоты, поглощенное при изобарном нагревании 1 кг $NaOH$ от 298 до 700 К, если теплота плавления равна 8363 Дж/моль и $T_{\text{пл}} = 595 \text{ К}$.

5.24. Истинная удельная теплоемкость твердой меди может быть рассчитана по уравнению

$$c^o_P = 0,3563 + 9,88 \cdot 10^{-5} T \text{ Дж/(К} \cdot \text{г)}.$$

Медь плавится при 1065 °С , теплота плавления равна $179,9 \text{ Дж/г}$. К 1 кг меди, взятому при 15 °С , подведено $541,2 \text{ кДж}$. Какое количество меди расплавилось?

5.25. Истинная удельная теплоемкость твердого свинца может быть рассчитана по уравнению

$$c^o_P = 0,1233 + 5,682 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж/(град} \cdot \text{г)}.$$

Свинец плавится при 326 °С, теплота плавления равна 24,64 Дж/г. Какое количество теплоты необходимо подвести, чтобы расплавить 1 кг металла, взятого при 17 °С?

5.26. Истинная удельная теплоемкость жидкого цинка выражается уравнением

$$c^o_P (\text{ж}) = 0,362 + 26,78 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж}/(\text{град} \cdot \text{г}),$$

а твердого цинка –

$$c^o_P (\text{тв}) = 0,3795 + 18,58 \cdot 10^{-6} t \text{ Дж}/(\text{град} \cdot \text{г}).$$

Какое количество теплоты выделится при охлаждении 300 г этого металла от 500 до 0 °С, если температура плавления цинка 419 °С, а удельная теплота плавления 117,2 Дж/г? Рассчитайте теплоемкость 1 моля твердого и жидкого цинка при температуре плавления.

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

Вычисление средней и истинной теплоемкости

5.28. Зависимость истинной молярной теплоемкости от температуры для сульфида серебра в интервале 298–452 К можно выразить уравнением

$$C^o_P = 42,38 + 110,46 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Рассчитайте среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

5.29. Истинная атомная теплоемкость ромбической серы выражается уравнением

$$C^o_P = 14,98 + 26,11 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Рассчитайте среднюю атомную теплоемкость интервале температур от 0 до 95,6 °С.

5.30. Пользуясь справочными данными, вычислите среднюю изобарную теплоемкость газообразного аммиака в интервале температур 298–1000 К.

5.31. Истинные удельные теплоемкости ряда металлов могут быть выражены уравнениями

$$c^o_P (\text{Cu}) = 0,385 + 8,891 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}),$$

$$c^o_P (\text{Pb}) = 0,124 + 5,682 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}),$$

$$c^o_P (\text{Zn}) = 0,379 + 1,858 \cdot 10^{-4} t \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}),$$

$$c^o_P (\text{Cd}) = 0,228 + 1,858 \cdot 10^{-4} t \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град}).$$

Рассчитайте величины средних удельных теплоемкостей в интервале 0–100 °С.

5.32. Зависимость молярной энтальпии SnO_2 от T в интервале 298–1500 К может быть выражена уравнением

$$H^o_T - H^o_{298} = -29\,719 + 73,89 T + 5,021 \cdot 10^{-3} T^2 + 21,59 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ Дж}/\text{моль}.$$

Найдите уравнение $C_P = f(T)$ и вычислите C_P при 500 К.

5.33. Средняя молярная теплоемкость CO_2 в интервале температур 273–1200 К выражается уравнением

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

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

5.34. Количество теплоты, расходуемое на нагревание 1 кг Fe_2O_3 от 0 до t °С, выражается уравнением

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

Получите уравнение зависимости истинной молярной теплоемкости Fe_2O_3 от температуры t .

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

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

Найдите: 1) зависимость истинной молярной теплоемкости от абсолютной температуры; 2) количество теплоты, которое пойдет на нагревание 220 г CO_2 от 0 до 100 °С при постоян-

ном давлении; 3) какая часть теплоты пойдет при этом на повышение внутренней энергии газа. ($Q = 19,29$ кДж; $\Delta U/Q = 78\%$.)

5.36. Количество теплоты, выделяющееся при остывании 1 г платины от T до T_0 , рассчитывается по уравнению

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

Выведите уравнение зависимости средней и истинной атомной теплоемкости платины от температуры в интервале $T_0 - T$. Рассчитайте истинную атомную теплоемкость платины при 30 °С. Учсть: $T_0 \neq 0$ К, T_0 – любая постоянная температура.

5.37. Проверьте правило Дюлонга и Пти для меди, цинка и кадмия при 17 °С. Даны истинные удельные теплоемкости этих металлов:

$$c_P^o(\text{Cu}) = 0,3849 + 8,891 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж/(г·град),}$$

$$c_P^o(\text{Zn}) = 0,3795 + 18,58 \cdot 10^{-6} t \text{ Дж/(г·град),}$$

$$c_P^o(\text{Cd}) = 0,2285 + 9,904 \cdot 10^{-5} t \text{ Дж/(г·град).}$$

6. Закон Гесса

Закон Гесса (закон постоянства сумм теплот реакций) – основной закон термохимии: если из данных исходных веществ можно получить заданные конечные продукты разными путями, то суммарная теплота процесса на каком-либо одном пути равна суммарной теплоте процесса на любом другом пути, т.е. не зависит от пути перехода от исходных веществ к продуктам реакции. Закон Гесса вытекает из первого начала термодинамики при ограничивающих условиях: $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$.

Изменение внутренней энергии при химической реакции в соответствии с первым законом термодинамики не зависит от пути, по которому протекает реакция, а лишь от химической природы и состояния начальных и конечных веществ реакции. Теплота реакции в общем случае не является изменением функции состояния и зависит от пути процесса. Однако, по крайней мере в двух простейших случаях, теплота процесса не зависит от его пути:

1. Реакция протекает при $V = \text{const}$ и не совершаются электрическая и другие виды полезной работы: $Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$;

2. Реакция протекает при $p = \text{const}$ и совершается только работа объемного расширения: $Q_P = \Delta H = H_2 - H_1$.

Тепловым эффектом химической реакции или какого-либо процесса называется количество теплоты, выделенной или поглощенной системой при отсутствии полезной работы и при одинаковой температуре исходных и конечных веществ. Если существует полезная работа, то тепловой эффект отличается от количества теплоты на величину этой работы.

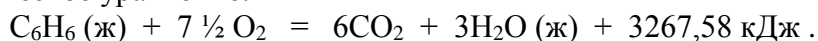
В *термодинамике*: тепло $Q > 0$ – которое подводится к системе и ею поглощается, $Q < 0$ – которое система выделяет; в *термохимии*: $Q > 0$ – которое выделяется (экзотермическая реакция), $Q < 0$ – которое поглощается (эндотермическая реакция). Q_P , Q_V – термодинамические обозначения; \bar{Q}_P , \bar{Q}_V – термохимические.

$$Q_P = -\bar{Q}_P, Q_V = -\bar{Q}_V; Q_P = \Delta H^\circ_{298}, Q_V = \Delta U^\circ_{298}.$$

Различие знаков теплоты в термодинамике и термохимии связано с тем, что закон Гесса был открыт раньше, чем был сформулирован первый закон термодинамики и связанная с ним система знаков. В обоих случаях: $A > 0$, если производится системой; $A < 0$, если внешние силы совершают работу над системой. Расширение > 0 , сжатие < 0 .

Соответственно, существуют две системы записи уравнений химической реакции с учетом теплового эффекта:

1. Термохимическое уравнение:



Значки в скобках указывают на агрегатное состояние компонента. Эти символы опускают, когда при условиях проведения реакции агрегатное состояние компонента реакции является вполне определенным.

2. В настоящее время более принята термодинамическая система записи теплот химических реакций:



Измерения количества теплоты, проведенные с самой высокой точностью, имеют очень небольшую ценность, если точно не определены химический состав и состояние реагентов, поскольку сама теплота реакции зависит от состава системы. Поэтому далеко не всякий химический процесс удастся использовать для термохимического изучения. По этой причине энергии образования многих химических соединений известны пока со сравнительно большой погрешностью, хотя техника измерений теплоты сейчас находится на очень высоком уровне. Из сказанного ясно, что термохимические уравнения отличаются от обычных уравнений химических реакций указанием всех тех параметров, от которых зависят теплоты реакций. Здесь играют роль агрегатное состояние, кристаллическая форма вещества или концентрация раствора. Кроме того, первостепенную роль приобретает полнота проведения реакции.

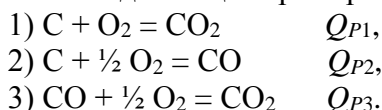
Связь между тепловым эффектом реакции при постоянном давлении (Q_P , или ΔH) и постоянном объеме (Q_V , или ΔU): если в реакции участвуют только твердые и жидкие вещества, то изменение объема ΔV незначительно и $Q_P \approx Q_V$. Если же в реакции участвуют газообразные вещества при небольших давлениях, то связанное с этим изменение объема при постоянных p и T значительно, и тогда

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1 = n_2 RT - n_1 RT = \Delta n RT;$$

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT, \quad \bar{Q}_P = \bar{Q}_V - \Delta n RT.$$

Здесь Δn – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и газообразных исходных веществ.

Значение закона Гесса заключается, во-первых, в том, что, пользуясь им, можно определить теплоты реакций, которые или не реализуются на практике, или не могут быть проведены чисто и до конца. Пример:



Q_{P2} опытным путем определить невозможно, но можно найти с помощью закона Гесса:

$$Q_{P1} = Q_{P2} + Q_{P3},$$

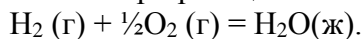
необходимо только сравнивать теплоты различных реакций в одних и тех же условиях.

Во-вторых, закон Гесса дает возможность рассчитать теплоты множества реакций по минимальному числу теплот некоторых реакций. Для этого используются стандартные теплоты.

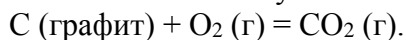
Стандартная теплота образования ($\Delta H_{f, 298}^0$ или $\Delta_f H_{298}^0$) – это тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, взятых в их обычном соотношении и при стандартных условиях: $p = 1$ атм, $T = 298$ К.

Считают, что простые вещества реагируют в виде той модификации и в том агрегатном состоянии, которые отвечают наиболее устойчивому состоянию элементов при данных p и T . При этих условиях теплота образования принимается равной нулю. Например, приняты равными нулю теплоты образования газообразных водорода, азота, кислорода, хлора; твердых С (графит), S (ромбическая), P (белый), I₂ (кристаллический) и т.д.

Стандартная теплота образования (стандартная энтальпия образования) воды $\Delta_f H_{H_2O}^0$ представляет собой изменение энтальпии при реакции

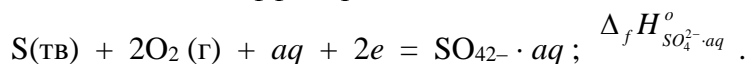


Для диоксида углерода величина $\Delta_f H_{CO_2}^0$ соответствует теплоте процесса



При таком способе определения энергии теплоты образования не всегда можно получить непосредственно на опыте и их вычисляют косвенным образом – по теплотам реакций, определяемым экспериментально. Соединения, для которых теплота образования $\Delta H_{f, 298}^0$ положительна, – эндотермические, для которых $\Delta H_{f, 298}^0 < 0$ – экзотермические.

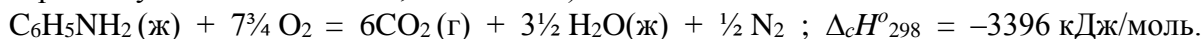
Понятие «теплота образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю. Тепловой эффект образования химического соединения в растворе, диссоциирующего в этом растворе на ионы, определяется по теплотам образования ионов в растворе. Например, теплота образования иона SO_4^{2-} представляет собой тепловой эффект реакции



Для удобства расчетов в таблицы внесены теплоты образования веществ даже в таких случаях, когда реально вещества в стандартных условиях существовать не могут. Например, в условиях 1 атм и 25 °С водяной пар (как устойчивая фаза) не существует, а в таблицах соответствующая ему теплота образования содержится. Это связано с возможностью представ-

ления данной реакции как проходящей через любую, даже воображаемую, стадию и удобно для расчетов.

Стандартная теплота сгорания ($\Delta H_{c, 298}^{\circ}$ или $\Delta_c H_{298}^{\circ}$) – тепловой эффект реакции взаимодействия 1 моля вещества с кислородом с образованием при этом продуктов полного окисления при стандартных условиях ($p = \text{const}$, $T = 298 \text{ K}$). В качестве продуктов сгорания элементов C, H, N, S, Cl принимают $\text{CO}_2(\text{г})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$; $\text{N}_2(\text{г})$; $\text{SO}_2(\text{г})$; $\text{HCl}(\text{г})$ или $\text{Cl}_2(\text{г})$ (в последнем случае продукт сгорания указывается в справочнике). Например, стандартная теплота сгорания жидкого анилина представляет собой тепловой эффект реакции (пересчитанный к стандартным условиям 298 K и $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$):



Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ:

$$\Delta_r U^{\circ} = \sum \nu_j \Delta_f U_j^{\circ} - \sum \nu_i \Delta_f U_i^{\circ}, \quad \Delta_r H^{\circ} = \sum \nu_j \Delta_f H_j^{\circ} - \sum \nu_i \Delta_f H_i^{\circ},$$

где $\Delta_f H_i^{\circ}$ и $\Delta_f H_j^{\circ}$ – стандартные теплоты образования исходных (индекс i) и конечных (индекс j) веществ реакции при температуре T . За стандартные условия принято состояние вещества в чистом виде при давлении 1 атм; стандартное состояние вещества отмечается верхним индексом « $^{\circ}$ ».

2. Стандартная теплота химической реакции равна разности стандартных теплот сгорания реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta_r U^{\circ} = \sum \nu_i \Delta_c U_i^{\circ} - \sum \nu_j \Delta_c U_j^{\circ}, \quad \Delta_r H^{\circ} = \sum \nu_i \Delta_c H_i^{\circ} - \sum \nu_j \Delta_c H_j^{\circ},$$

где $\Delta_c H_i^{\circ}$ и $\Delta_c H_j^{\circ}$ – стандартные теплоты сгорания исходных (индекс i) и конечных (индекс j) веществ реакции при температуре T .

Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно на основе закона Гесса вычислить тепловой эффект его образования в другом агрегатном состоянии:

$$\Delta_f H_{\text{газ}}^{\circ} = \Delta_f H_{\text{тв}}^{\circ} + \Delta H_{\text{возг}} = \Delta_f H_{\text{ж}}^{\circ} + \Delta H_{\text{исп}} ;$$

$$\Delta_f H_{\text{ж}}^{\circ} = \Delta_f H_{\text{тв}}^{\circ} + \Delta H_{\text{пл}} ; \quad \Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}} ,$$

где $\Delta H_{\text{возг}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплоты возгонки, плавления и испарения 1 моля химического соединения.

Тепловой эффект разложения какого-либо соединения равен, но противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения:

$$\Delta H_{\text{разл}} = -\Delta H_{\text{обр}}.$$

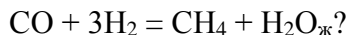
Большинство термохимических данных в справочниках приведено для $T = 298 \text{ K}$. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют уравнения Кирхгофа.

Вопросы

1. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
2. Какой раздел физической химии изучает теплоты химических реакций, с какой целью?
3. Сформулируйте закон Гесса. При каких условиях выполняется этот закон?
4. Каково значение закона Гесса?
5. Согласно первому закону термодинамики теплота есть функция процесса. Закон Гесса утверждает, что тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса. Дайте объяснение этому противоречию.
6. Какова связь между тепловым эффектом химической реакции при постоянном объеме (Q_V) и тепловым эффектом при постоянном давлении (Q_P)?

7. В каких случаях для химических реакций можно пренебречь разницей между ΔU и ΔH ?

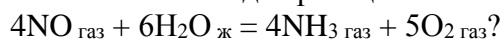
8. Какова связь между тепловым эффектом при постоянном объеме Q_V и постоянном давлении Q_P для реакции



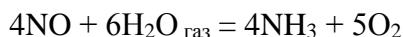
9. Каково соотношение между тепловым эффектом при постоянном давлении и постоянном объеме в интервале температур от 298 до 600 К для реакции



10. Какая величина – ΔH или ΔU – больше для реакции



11. Что больше для реакции



при 150 °С: Q_P или Q_V ? Объясните.

12. При 298 К сера сгорает до SO_2 . Что больше в этой реакции: ΔU или ΔH ?

13. В чем разница между термодинамическими и термохимическими теплотами химической реакции? Почему она появилась?

14. Какие условия в термодинамике называют стандартными?

15. Что называется стандартной теплотой образования данного вещества?

16. Стандартная теплота образования жидкого нитробензола равна 11,2 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект (в термохимической и термодинамической форме).

17. В справочнике отсутствует величина теплоты сгорания бензальдегида. Какие данные нужны для ее расчета при 298 К?

18. Теплоты образования каких веществ условно принимают равными нулю при термохимических расчетах? Приведите примеры.

19. Как связаны между собой теплоты образования одного и того же химического соединения в различных агрегатных состояниях?

20. Как определить тепловой эффект химической реакции, воспользовавшись законом Гесса?

21. Напишите формулы для расчета теплового эффекта химической реакции:

а) по теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции;

б) по теплотам сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

22. Как найти теплоту сгорания органического вещества, если располагать данными по теплотам образования различных веществ? Покажите на конкретном примере.

23. Пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловой эффект химической реакции либо по стандартным теплотам образования участников реакции, либо по стандартным теплотам сгорания. Какой вариант лучше выбрать для неорганических веществ, а какой – для органических и почему?

24. В чем состоит основной недостаток расчета теплот реакций по теплотам сгорания участников реакции, притом что теплоту сгорания вещества можно определить с высокой точностью ($\pm 0,02\%$)? Поясните, приведите пример.

25. В справочной литературе в разделе «Стандартные теплоты сгорания» приведены сведения о теплотах сгорания только органических веществ. Где в таком случае найти теплоты сгорания неорганических веществ? Приведите примеры.

Задачи

Пример 1. Рассчитайте разность ($\Delta H^\circ - \Delta U^\circ$) в следующих процессах:

- а) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ при 298 К;
- б) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 298 К;
- в) $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$ при 673 К;
- г) $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ при 1073 К.

Связь между тепловым эффектом реакции при постоянном давлении (Q_P , или ΔH) и постоянном объеме (Q_V , или ΔU) задается выражением

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT,$$

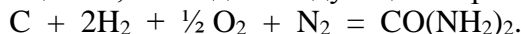
где Δn – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и газообразных исходных веществ.

- а) $\Delta n = 0 - 1 - \frac{1}{2} = -1,5$; $\Delta H - \Delta U = -1,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = -3716$ Дж;
- б) $\Delta n = 0$ (все участники реакции – жидкости); $\Delta H = \Delta U$; $\Delta H - \Delta U = 0$;
- в) $\Delta n = 1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1$; $\Delta H - \Delta U = -1 \cdot 8,314 \cdot 673 = -5595$ Дж;
- г) $\Delta n = 1 - 2 = -1$; $\Delta H - \Delta U = -1 \cdot 8,314 \cdot 1073 = -8921$ Дж.

Ответ: а) –3716 Дж; б) 0; в) –5595 Дж; г) –8921 Дж.

Пример 2. Рассчитайте изменение внутренней энергии в реакции образования мочевины из простых веществ, если известно, что стандартная энтальпия этой реакции равна –333,51 кДж/моль.

Запишем уравнение формальной реакции образования мочевины из простых веществ; для этого удобнее пользоваться брутто-формулами (указано число атомов каждого элемента, без ссылки на природу вещества и его структуру). Мочевина (карбамид) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; брутто-формула CH_4ON_2 . Уравнение реакции, тепловой эффект которой считается стандартной теплотой образования вещества, выглядит следующим образом:



В справочниках обычно приводятся стандартные изобарные теплоты (стандартные энтальпии) образования веществ; по условиям задачи $\Delta H_{f, 298}^\circ = -333,51$ кДж/моль. Чтобы найти стандартное изменение внутренней энергии (стандартный изохорный тепловой эффект) образования вещества, воспользуемся соотношением

$$\Delta H_{f, 298}^\circ - \Delta U_{f, 298}^\circ = \Delta nRT$$

(см. *пример 1*) и учтем, что при стандартных условиях (1 атм, 298 К) углерод и мочевина – твердые вещества, а водород, кислород, азот – газы:

$$\Delta n = 0 - 2 - \frac{1}{2} - 1 = -3,5.$$

Тогда

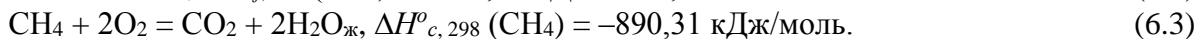
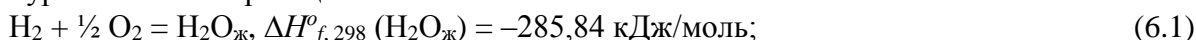
$$\begin{aligned} \Delta U_{f, 298}^\circ &= \Delta H_{f, 298}^\circ - \Delta nRT = -333\,510 + 3,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = -333\,510 + 8672 = \\ &= -324\,838 \text{ Дж/моль} \approx -324,84 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

При расчетах следует помнить, что теплоты приводятся в кДж/моль, а слагаемое ΔnRT будет получено в Дж/моль.

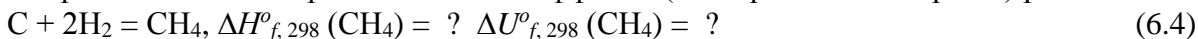
Ответ: $\Delta U_{f, 298}^\circ = -324,84$ кДж/моль.

Пример 3. Рассчитайте теплоты образования метана из простых веществ в следующих условиях: 1) $T = 298$ К, стандартное давление; 2) $T = 298$ К, $V = \text{const}$, если известны следующие данные: $\Delta H_{f, 298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285,84$ кДж/моль; $\Delta H_{f, 298}^\circ (\text{CO}_2) = -393,51$ кДж/моль; $\Delta H_{c, 298}^\circ (\text{CH}_4) = -890,31$ кДж/моль.

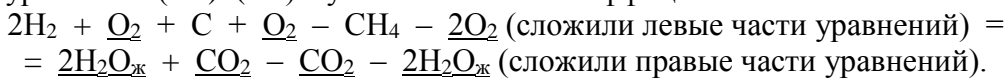
Даны тепловые эффекты (в виде теплот образования и сгорания) трех реакций. Запишем уравнения этих реакций:



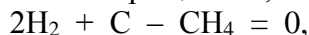
Нужно рассчитать стандартные тепловые эффекты (изобарный и изохорный) реакции



В расчетах по закону Гесса очень часто применяется принцип «комбинирования» реакций (собственно говоря, в этом и есть суть закона Гесса); нужно «составить» уравнение (6.4), комбинируя (складывая и вычитая) три уравнения реакций, тепловые эффекты которых нам известны. Видно, что $(6.4) = 2 \cdot (6.1) + (6.2) - (6.3)$. Проверяем: складываем левые и правые части уравнений (6.1)–(6.3) с учетом знаков и коэффициентов:



Подчеркнутые члены уравнений сокращаются, получаем



слагаемое со знаком «–» переносим в правую часть уравнения и получаем уравнение (4). Проверка подтвердила, что «комбинирование» уравнений было проведено правильно. Самое главное: как мы поступили с уравнениями реакций, точно так же мы поступим (комбинируя) с тепловыми эффектами этих реакций, а именно

$$\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CH}_4) = 2 \cdot \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{CH}_4) = \\ = 2 \cdot (-285,84) + (-393,51) - (-890,31) = -74,88 \text{ кДж/моль}.$$

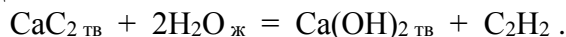
Тогда (см. *пример 2*)

$$\Delta U_{f, 298}^{\circ} = \Delta H_{f, 298}^{\circ} - \Delta nRT = -74\,880 + 1,8,314 \cdot 298 = -74\,880 + 2478 = -72\,402 \text{ Дж/моль}$$

(в уравнении (4) $\Delta n = 1 - 2 = -1$).

$$\text{Ответ: } \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CH}_4) = -74,88 \text{ кДж/моль; } \Delta U_{f, 298}^{\circ}(\text{CH}_4) = -72,40 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 4. Вычислите тепловой эффект реакции при стандартных условиях, воспользовавшись справочными данными:



В соответствии с первым следствием из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ. Тогда (смотрим справочные данные)

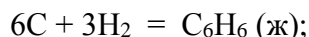
$$\Delta H_{r, 298}^{\circ} = \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{тв}}) + \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CaC}_2_{\text{тв}}) - 2 \cdot \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = \\ = -985,12 + 226,75 - (-59,83) - 2 \cdot (-285,83) = -126,88 \text{ кДж/моль}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{r, 298}^{\circ} = -126,88 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 5. Воспользовавшись справочными данными о теплотах сгорания, определите теплоту образования следующих веществ при стандартных условиях: а) жидкого бензола; б) жидкого этиленгликоля; в) твердой щавелевой кислоты; г) жидкого анилина.

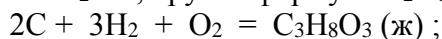
При решении данной задачи необходимо учесть следующие моменты: 1) правильно записать уравнение реакции образования вещества (чисто формальный момент, используем брутто-формулы, см. *пример 2*) и рассматривать ее как обычную химическую реакцию, к которой применимо второе следствие из закона Гесса; 2) воспользоваться вторым следствием из закона Гесса, согласно которому стандартная теплота химической реакции равна разности стандартных теплот сгорания реагентов и продуктов реакции; 3) грамотно воспользоваться справочными данными, а именно: в справочниках приводятся теплоты сгорания только органических веществ, а как быть с неорганическими? Следует понимать, что теплота сгорания углерода (С) равна теплоте образования CO_2 (газ), теплота сгорания водорода (H_2) равна теплоте образования H_2O (ж), а теплоты сгорания кислорода (O_2) и азота (N_2) равны нулю, так как кислород в кислороде и азот в кислороде не горят.

а) бензол C_6H_6 (ж)



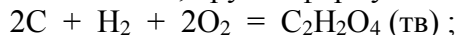
$$\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ж}) = 6\Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{C}) + 3\Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{H}_2) - \Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ж}) = \\ = 6\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 3\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ж}) = \\ = 6(-393,51) + 3(-285,83) - (-3267,58) = 49,03 \text{ кДж/моль};$$

б) этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$, брутто-формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$



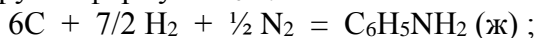
$$\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2, \text{ж}) = 2\Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{C}) + 3\Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{H}_2) - \Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2, \text{ж}) = \\ = 2\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 3\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta H_{c, 298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2, \text{ж}) = \\ = 2(-393,51) + 3(-285,83) - (-1179,47) = -465,04 \text{ кДж/моль};$$

в) щавелевая кислота $\text{COOH} - \text{COOH}$, брутто-формула $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$



$$\begin{aligned}\Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{ТВ}) &= 2\Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{C}) + \Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{H}_2) - \Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{ТВ}) = \\ &= 2\Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{CO}_2) + \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{ТВ}) = \\ &= 2(-393,51) + (-285,83) - (-251,88) = -820,87 \text{ кДж/моль};\end{aligned}$$

г) анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, брутто-формула $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$



$$\begin{aligned}\Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{ж}) &= 6\Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{C}) + 7/2\Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{H}_2) - \Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{ж}) = \\ &= 6\Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{CO}_2) + 7/2\Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{ж}) = \\ &= 6(-393,51) + 7/2(-285,83) - (-3396,20) = 34,735 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

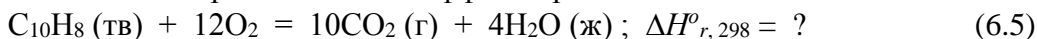
Ответ: $\Delta H_{f, 298}^{\circ} =$ а) 49,03 кДж/моль; б) -465,04 кДж/моль; в) -820,97 кДж/моль; г) 34,735 кДж/моль.

Пример 6. При сгорании нафталина C_{10}H_8 в калориметрической бомбе ($V = \text{const}$) при 298 К с образованием воды и CO_2 тепловой эффект равен -5152,96 кДж/моль. Вычислите теплоту сгорания нафталина при постоянном давлении, если водяной пар, образующийся при сгорании нафталина: 1) конденсируется; 2) не конденсируется.

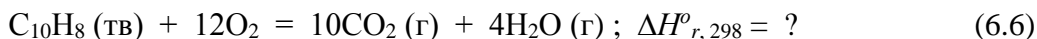
Дан изохорный тепловой эффект реакции



Нужно вычислить изобарные тепловые эффекты реакций



и



Связь между тепловым эффектом реакции при постоянном давлении (Q_P , или ΔH) и постоянном объеме (Q_V , или ΔU) задается выражением

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT,$$

где Δn – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и газообразных исходных веществ.

Тогда для реакции (6.5)

$$\begin{aligned}\Delta H_{r, 298}^{\circ} &= \Delta U_{r, 298}^{\circ} + \Delta nRT = -5152,960 + (-2) \cdot 8,314 \cdot 298 = \\ &= -5157,915 \text{ Дж} \approx -5158 \text{ кДж}\end{aligned}$$

и для реакции (6.6)

$$\Delta H_{r, 298}^{\circ} = -5152,960 + 2 \cdot 8,314 \cdot 298 = -5148,005 \text{ Дж} \approx -5148 \text{ кДж}.$$

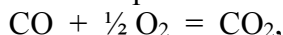
Ответ: $\Delta H_{r, 298}^{\circ} =$ 1) -5158 кДж; 2) -5148 кДж.

Пример 7. Генераторный газ имеет состав:

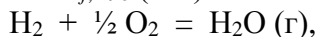
Газ	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	O ₂	N ₂
Объемн. %	21,85	7,12	13,65	3,25	0,9	53,23

Пользуясь справочными данными, определите теплоту, выделяющуюся при сгорании 1 м³ генераторного газа, приведенного к стандартным условиям, если сгорание газа происходит полностью. Пары не конденсируются.

Из находящихся в генераторном газе компонентов горят CO, H₂ и CH₄. Запишем уравнения реакций сгорания 1 моля этих компонентов с учетом теплового эффекта, значение которого возьмем из справочных данных или рассчитаем, пользуясь справочными данными.



$$\Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{CO}) = \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{CO}_2) - \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{CO}) = -393,51 - (-110,53) = -282,98 \text{ кДж};$$



$$\Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{H}_2) = \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}) = -241,81 \text{ кДж (пары не конденсируются);}$$



$$\begin{aligned}\Delta H_{c, 298}^{\circ} (\text{CH}_4) &= \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{CO}_2) + 2\Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}) - \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{CH}_4) = \\ &= -393,51 + 2(-241,81) - (-74,85) = -802,28 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

В последнем случае мы не можем воспользоваться справочной величиной теплоты сгорания метана, поскольку в качестве продукта сгорания элемента Н в органических соединениях принимают H_2O (ж), а в условиях задачи указано, что пары не конденсируются, т.е. продуктом сгорания является H_2O (г).

Далее для расчета теплового эффекта следует рассчитать число молей каждого из горючих компонентов в 1 м^3 генераторного газа, умножить величину числа молей на тепловой эффект сгорания 1 моля и суммировать эти теплоты.

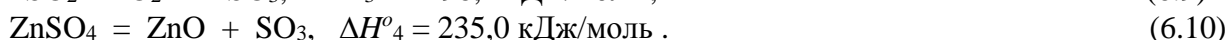
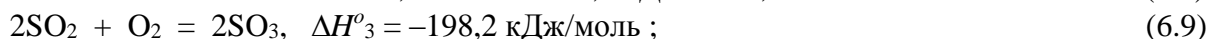
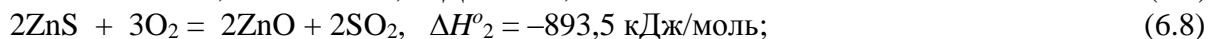
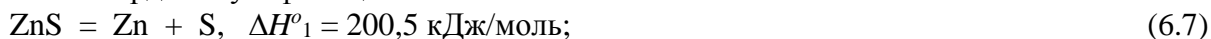
Число молей рассчитываем по уравнению Менделеева–Клапейрона (учитываем общий объем генераторного газа 1 м^3 и объемные проценты каждого компонента):

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= \frac{pV_{\text{CO}}}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,2185}{8,314 \cdot 298} = 8,936 \text{ моль}, \\ n_{\text{H}_2} &= \frac{pV_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,1365}{8,314 \cdot 298} = 5,582 \text{ моль}, \\ n_{\text{CH}_4} &= \frac{pV_{\text{CH}_4}}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,0325}{8,314 \cdot 298} = 1,329 \text{ моль}. \end{aligned}$$

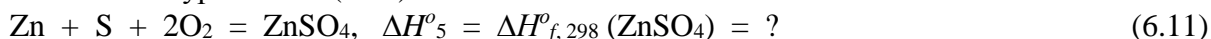
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H^\circ(\text{CO}) + \Delta H^\circ(\text{H}_2) + \Delta H^\circ(\text{CH}_4) = \\ &= n(\text{CO}) \cdot \Delta H_{\text{с, 298}}^\circ(\text{CO}) + n(\text{H}_2) \cdot \Delta H_{\text{с, 298}}^\circ(\text{H}_2) + n(\text{CH}_4) \cdot \Delta H_{\text{с, 298}}^\circ(\text{CH}_4) = \\ &= 8,936 \cdot (-282,98) + 5,582 \cdot (-241,81) + 1,329 \cdot (-802,28) = -4945 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H^\circ = -4945 \text{ кДж}$.

Пример 8. На основании следующих данных рассчитайте стандартную теплоту образования твердого сульфата цинка:



Запишем уравнение реакции образования твердого сульфата цинка с термодинамической точки зрения (не применяя знания о реальных химических способах получения!) и обозначим его как уравнение (6.11):



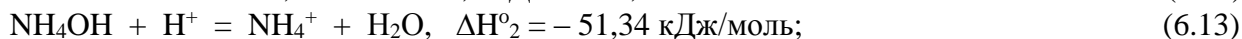
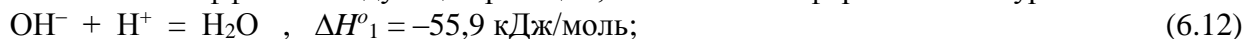
Теперь применим принцип «комбинирования» реакций и их тепловых эффектов, который был рассмотрен в примере 3.

$$\begin{aligned} (6.11) &= -(6.7) - (6.10) + \frac{1}{2}(6.8) + \frac{1}{2}(6.9) = \\ &= -200,5 - 235,0 + \frac{1}{2} \cdot (-893,5) + \frac{1}{2} \cdot (-198,2) = -981,35 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

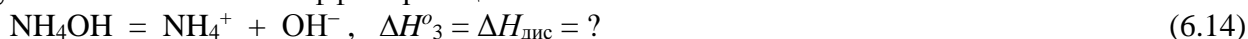
Ответ: $\Delta H_{\text{ф, 298}}^\circ = -981,35 \text{ кДж/моль}$.

Пример 9. Теплоты нейтрализации NaOH и NH_4OH соляной кислотой соответственно равны $-55,9$ и $-51,34 \text{ кДж/моль}$. Какова теплота диссоциации NH_4OH ?

Даны тепловые эффекты следующих реакций, записанных в форме ионных уравнений:



Нужно найти тепловой эффект реакции:



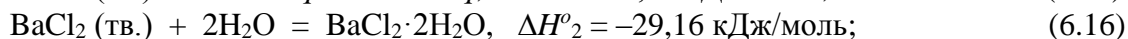
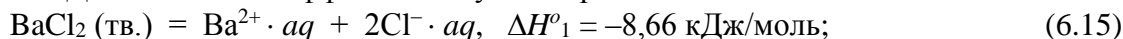
В соответствии с принципом «комбинирования» реакций и их тепловых эффектов (см. примеры 3 и 8),

$$\begin{aligned} (6.14) &= (6.13) - (6.12), \\ \Delta H_{\text{дис}} &= \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = -51,34 - (-55,9) = 4,56 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

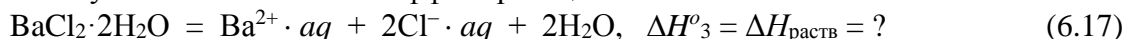
Ответ: $\Delta H_{\text{дис}} = 4,56 \text{ кДж/моль}$.

Пример 10. Теплота растворения BaCl_2 равна $-8,66 \text{ кДж/моль}$, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна $-29,16 \text{ кДж/моль}$. Какова теплота растворения $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

Даны тепловые эффекты следующих реакций:



Нужно найти тепловой эффект реакции:



В соответствии с принципом «комбинирования» реакций и их тепловых эффектов (см. примеры 3, 8, 9),

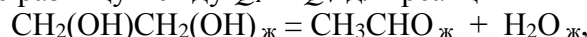
$$(6.17) = (6.15) - (6.16),$$

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 = -8,66 - (-29,16) = 20,5 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H_{\text{раств}} = 20,5 \text{ кДж/моль}$.

6.26. Стандартная энтальпия реакции $\text{CaCO}_3 (\text{тв.}) = \text{CaO} (\text{тв.}) + \text{CO}_2 (\text{газ.})$, протекающей в открытом сосуде при 1000 К, равна 169 кДж/моль. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

6.27. Рассчитайте разницу между Q_P и Q_V для реакции



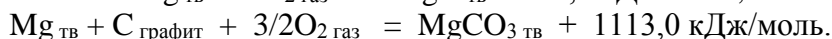
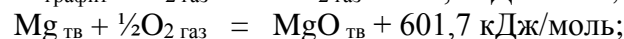
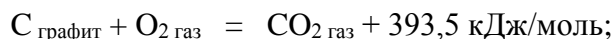
протекающей при 298 К. Чему будет равна эта разница, если температуру поднять до 400 К и все реагирующие вещества перевести в газообразное состояние?

6.28. Рассчитайте стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К, если стандартная энтальпия его образования равна 49,0 кДж/моль.

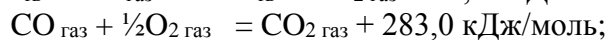
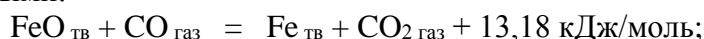
6.29. Теплота образования этилена $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{газ.})$ равна 52,3 кДж/моль. Какова теплота сгорания этилена при: 1) $p = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$? Теплоты образования $\text{CO}_2 (\text{газ.})$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ соответственно равны -393,5 и -285,8 кДж/моль.

6.30. В топке сгорает каменный уголь, содержащий 65 % углерода. В топочных газах содержится 13 % (об.) CO_2 и 1 % (об.) CO , остальное – азот и кислород. Определите теплоту сгорания 1 кг угля, если теплоты образования газообразных CO_2 и CO равны -393,5 и -110,5 кДж/моль соответственно.

6.31. Вычислите теплоту образования $\text{MgCO}_3 (\text{тв.})$ из $\text{MgO} (\text{тв.})$ и $\text{CO}_2 (\text{газ.})$, пользуясь следующими данными:



6.32. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления FeO водородом, пользуясь следующими данными:



6.33. Теплоты растворения MgSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны -84,85; -55,64; 15,9 кДж/моль. Какова теплота гидратации при переходе:

а) MgSO_4 в $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

б) MgSO_4 в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

в) $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

6.34. Теплота нейтрализации азотной кислоты раствором NaOH равна -55,9 кДж, а двухлоруксусной кислоты CHCl_2COOH тем же раствором едкого натра равна -62,05 кДж. Если прибавить 1 моль NaOH к раствору, содержащему по 1 молю HNO_3 и CHCl_2COOH , то выделяется 58,41 кДж теплоты. Рассчитайте количество г-экв HNO_3 , прореагировавших с NaOH .

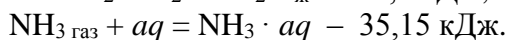
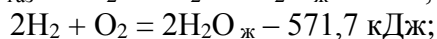
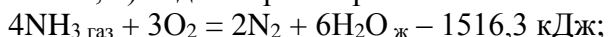
6.35. Теплоты нейтрализации соляной, уксусной и масляной кислот раствором NaOH соответственно равны $-55,9$; $-56,07$; $-57,74$ кДж/моль. Какова теплота диссоциации уксусной и масляной кислот?

6.36. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta H^{\circ}_{r, 298} = -79,91$ кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta H^{\circ}_{r, 298} = -76,76$ кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте стандартную теплоту образования Na_2O при 298 К, если $\Delta H^{\circ}_{f, 298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285,8$ кДж/моль.

6.37. Теплота растворения Na_2SO_3 тв при 18 °С равна $-11,30$ кДж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна $-58,16$ кДж/моль. Какова теплота растворения $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

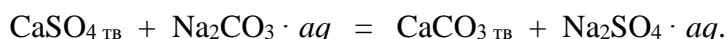
6.38. На основании следующих данных рассчитайте стандартную теплоту образования:

1) 1 моля газообразного аммиака; 2) водного раствора аммиака.



6.39. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны $-285,8$ и $-241,8$ кДж/моль соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

6.40. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



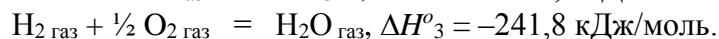
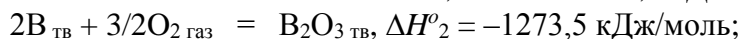
6.41. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, протекающей в водном растворе при 298 К.

6.42. Теплота сгорания жидкого бензола равна $-3267,7$ кДж/моль. Теплота сгорания газообразного этилена при тех же условиях равна $-1299,6$ кДж/моль. Вычислите теплоты образования $\text{C}_6\text{H}_6_{\text{ж}}$ и $\text{C}_2\text{H}_2_{\text{газ}}$, а также теплоту образования бензола из ацетилена при условиях:

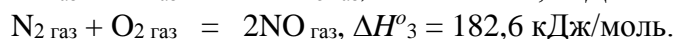
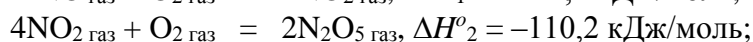
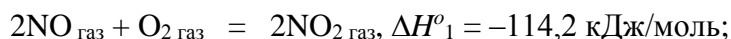
1) $p = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$, если теплоты образования $\text{CO}_2_{\text{газ}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ соответственно равны $-393,5$ и $-285,8$ кДж/моль.

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

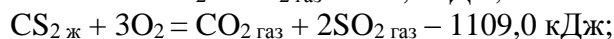
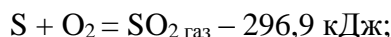
6.44. Рассчитайте энтальпию образования диборана $\text{B}_2\text{H}_6_{\text{газ}}$ при 298 К, пользуясь следующими данными:

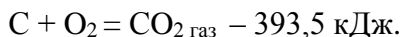


6.45. Рассчитайте энтальпию образования $\text{N}_2\text{O}_5_{\text{газ}}$ при 298 К, пользуясь следующими данными:



6.46. Рассчитайте теплоту образования жидкого сероуглерода при стандартном давлении по следующим данным:

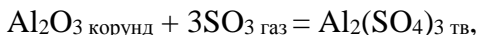




6.47. Тепловой эффект реакции $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$, протекающей в открытом сосуде при 400 °С и давлении 1 атм, составляет 89,03 кДж. Как будет отличаться от этого значения тепловой эффект, если реакцию проводить при той же температуре, но в закрытом сосуде?

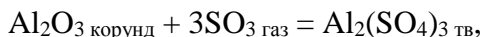
6.48. Пользуясь справочными данными, рассчитайте теплоту образования жидкого нитробензола при 298 К и постоянном объеме.

6.49. Для реакции



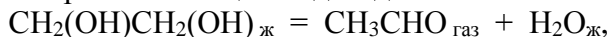
протекающей в стандартных условиях, запишите уравнение реакции с учетом теплового эффекта в термохимической и термодинамической форме. Воспользуйтесь справочными данными.

6.50. Для реакции



протекающей при 298 К в закрытом автоклаве ($V = \text{const}$), запишите уравнение реакции с учетом теплового эффекта в термохимической и термодинамической форме. Воспользуйтесь справочными данными. Газ считайте идеальным.

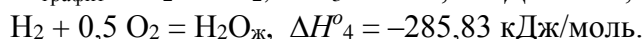
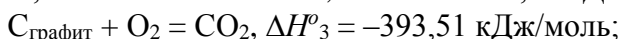
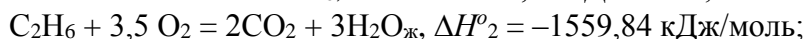
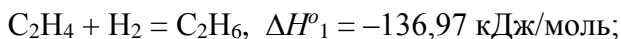
6.51. Для реакции образования ацетальдегида из гликоля



протекающей при 298 К и 1) $p = \text{const} = 1 \text{ атм}$; 2) $V = \text{const}$, запишите уравнение реакции с учетом теплового эффекта в термохимической и термодинамической форме. Воспользуйтесь справочными данными.

6.52. Теплоты растворения 1 моля натрия и 1 моля оксида натрия в воде при стандартных условиях соответственно равны $-183,79$ и $-237,94$ кДж/моль. Вода в обоих случаях берется в большом избытке. Вычислите стандартную теплоту образования оксида натрия, если стандартная теплота образования жидкой воды равна $-285,84$ кДж/моль. Справочными данными не пользоваться.

6.53. Найдите: а) теплоту образования; б) теплоту сгорания этилена на основании энтальпий реакций



6.54. Энтальпия парообразования хлора при $T_{\text{нтк}} = 239,05 \text{ К}$ составляет 85,40 кДж/моль. Чему равна разность внутренних энергий хлора в газообразном и жидком состояниях при указанной температуре? Считайте хлор идеальным газом.

6.55. Стандартная теплота сгорания жидкого бензола равна 3271,78 кДж/моль. Найдите теплоту сгорания бензола при постоянном объеме и 298 К, считая, что продукты горения являются идеальными газами.

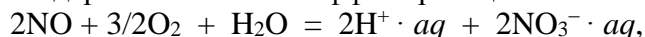
6.56. Найдите изменение энтальпии и внутренней энергии в процессе взаимодействия металлического цинка с ионами Sn^{2+} , используя термодинамические справочные данные для ионов в водном растворе.

6.57. Пользуясь справочными данными о стандартных теплотах сгорания соединений, найдите стандартную теплоту образования жидкого *n*-гептана. Результат сравните с табличной величиной.

6.58. Теплоты растворения 1 моля $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1 моля $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равны $-17,242$ и $4,105$ кДж/моль соответственно. Найдите теплоту гидратации одноводного гидрата.

6.59. Рассчитайте (при стандартных условиях) тепловой эффект вытеснения брома газообразным хлором из очень разбавленного раствора NaBr, используя термодинамические справочные данные для ионов в водном растворе.

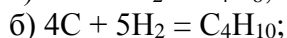
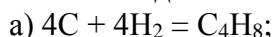
6.60. Найдите стандартный тепловой эффект реакции



если стандартные теплоты образования $\text{NO}_3^- \cdot aq$, NO и H_2O равны $-207,38$; $91,26$ и $-285,83$ кДж/моль соответственно.

6.61. Вычислите стандартную теплоту образования хлористого магния в разбавленном водном растворе, если стандартные теплоты образования ионов Mg^{2+} и Cl^- равны $-461,75$ и $-167,07$ кДж/моль соответственно. Пользуясь найденной величиной, определите теплоту образования кристаллического MgCl_2 , если теплота его растворения для разбавленного раствора равна $-151,88$ кДж/моль.

6.62. Теплоты сгорания бутена-1 и бутана равны $-2718,2$ и $-2878,34$ кДж/моль соответственно. Найдите теплоту реакций

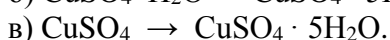
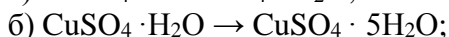
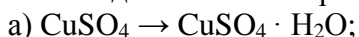


если теплоты образования CO_2 газ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ равны $-393,51$ и $-285,83$ кДж/моль соответственно. Все теплоты – стандартные.

6.63. Теплота образования жидкого анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ равна $31,09$ кДж/моль. Найдите теплоту сгорания паров анилина, если теплота его парообразования равна $435,3$ Дж/г, а теплоты образования CO_2 и $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ равны $-393,51$ и $-285,83$ кДж/моль соответственно.

6.64. Теплоты растворения KOH, HCl и KCl в очень большом количестве воды равны $-53,856$; $-73,584$; $18,564$ кДж/моль соответственно. Найдите теплоты образования этих растворов из воды и соответствующих веществ, если теплоты образования $\text{KOH}_{\text{тв}}$, $\text{HCl}_{\text{газ}}$ и $\text{KCl}_{\text{тв}}$ составляют $-424,72$; $-92,31$; $-436,68$ кДж/моль соответственно.

6.65. Растворение 1 моля CuSO_4 , 1 моля $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1 моля $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 800 молях воды сопровождается тепловыми эффектами $-66,53$; $-39,04$; $11,72$ кДж/моль соответственно. Найдите теплоты процессов:



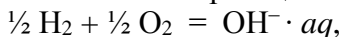
6.66. Теплота нейтрализации раствора, содержащего 1 моль NaOH, раствором, содержащим 1 моль HNO_3 , равна $-57,15$ кДж/моль, а раствором, содержащим 1 моль дихлоруксусной кислоты, равна $-62,05$ кДж/моль. Определите теплоту диссоциации дихлоруксусной кислоты.

6.67. Стандартный тепловой эффект реакции



равен $-310,03$ кДж/моль. Найдите теплоту образования H_2SO_4 , если стандартные теплоты образования SO_2 газ, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\text{HCl}_{\text{газ}}$ равны $-296,90$; $-285,83$; $-92,31$ кДж/моль соответственно, а теплоты растворения SO_2 газ, H_2SO_4 , $\text{HCl}_{\text{газ}}$ в очень разбавленном растворе равны $-35,815$; $-92,257$; $-73,751$ кДж/моль.

6.68. Считая теплоту образования иона водорода из газообразного водорода равной нулю, найдите теплоту образования иона OH^- по реакции



если теплота образования воды равна $-285,83$ кДж/моль, а теплота диссоциации ее на ионы равна $58,65$ кДж/моль.

7. Уравнения Кирхгофа

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры выражается **уравнениями Кирхгофа**. Уравнение, записанное в дифференциальной форме

$$\left(\frac{\delta Q_p}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_j (v_j C_p^0)_{\text{кон}} - \sum_j (v_j C_p^0)_{\text{исх}} = \Delta C_p^0,$$

где $\sum_j (v_j C_p^0)_{\text{кон}}$, $\sum_j (v_j C_p^0)_{\text{исх}}$ – суммы изобарных теплоемкостей конечных и исходных веществ, ΔC_p^0 – изменение изобарной теплоемкости в ходе химической реакции:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}.$$

Аналогично выглядит уравнение Кирхгофа для зависимости изохорного теплового эффекта реакции от температуры:

$$\left(\frac{\delta Q_V}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \sum_j (v_j C_V^0)_{\text{кон}} - \sum_j (v_j C_V^0)_{\text{исх}} = \Delta C_V^0.$$

Уравнения Кирхгофа в интегральном виде

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT; \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT; \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p^0 dT.$$

При расчете тепловых эффектов химических реакций при заданной температуре можно воспользоваться приводимыми в таблицах средними значениями теплоемкостей в интервале от 298 до температуры T :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p^0 dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p^0 (T - 298).$$

При фазовых превращениях некоторых веществ, участвующих в химической реакции, интегральное уравнение Кирхгофа преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_{\text{пер}}} (\Delta C_p^0)' dT + \Delta H_{\text{пер}}^0 + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} (\Delta C_p^0)'' dT + \Delta H_{\text{пл}}^0 + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} (\Delta C_p^0)''' dT + \Delta H_{\text{исп}}^0 \\ + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} (\Delta C_p^0)'''' dT \end{aligned}$$

Однако такой расчет становится очень громоздким, если в заданном температурном интервале происходит фазовое превращение нескольких веществ. В этом случае удобно тепловой эффект рассчитывать на основании таблиц полных энтальпий или таблиц функций

$(H_T^0 - H_{298}^0)$:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \sum_j (v_j I_j^0)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i I_i^0)_{\text{нач}} = \Delta H_{298}^0 + (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0), \\ (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0) &= \sum_j v_j (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum_i v_i (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0)_{\text{нач}} \end{aligned}$$

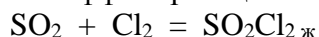
Значения $(H_T^0 - H_{298}^0)$ приводятся в справочных данных для температур от 298 до 1000 К.

Вопросы

1. Напишите уравнения (в дифференциальной форме) зависимости изобарного и изохорного теплового эффекта химической реакции от температуры.
2. Изменение теплоемкости в ходе реакции в некотором интервале температур меньше нуля. Как изменится тепловой эффект этой реакции при повышении температуры в данном интервале?
3. В интервале температур 273–298 К удельная теплоемкость графита больше удельной теплоемкости алмаза на 215 Дж/(кг·К). Как изменится тепловой эффект реакции перехода графита в алмаз при повышении температуры от 273 до 298 К?
4. Начертите график зависимости теплового эффекта от температуры для процесса перехода ромбической серы в моноклинную, если в интервале температур от 0 до 95,4 °С разность их теплоемкостей составляет 0,029 Дж/(г·К).
5. Для некоторой химической реакции изменение теплоемкости как функции температуры выражается уравнением $\Delta C_p = a + bT + cT^2$. Величины a , b и c больше нуля. Как будет выглядеть график зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры (в том температурном интервале, для которого справедливо данное уравнение)?
6. Какими данными надо располагать, чтобы рассчитать тепловой эффект химической реакции при любой заданной температуре?
7. Укажите, какие справочные данные необходимы для расчета с возможно большей точностью теплового эффекта следующей реакции при 500 К:
$$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ.}}$$
8. Как влияет температура на теплоту испарения жидкости? Объясните.
9. Как зависит от температуры энтальпия индивидуального вещества? Дайте математическое выражение этой зависимости.
10. Как зависит от температуры внутренняя энергия индивидуального вещества? Дайте математическое выражение этой зависимости.
11. Какие данные необходимы для расчета количества тепла, которое расходуется при нагревании 1 моля вещества на 100 °С при постоянном давлении, если требуется провести расчет с возможно большей степенью точности?
12. Запишите уравнения Кирхгофа в интегральной и дифференциальной форме. Какую связь передают эти уравнения?
13. Как выглядит (написать уравнение) эмпирическая зависимость изобарной теплоемкости неорганических и органических веществ от температуры? В какой области температур можно использовать эту зависимость для термодинамических расчетов и почему?

Задачи

Пример 1. Определите тепловой эффект реакции



при 340 К, если принять, что теплоемкости всех реагирующих веществ не зависят от температуры и равны теплоемкостям при 298 К. Воспользуйтесь справочными данными.

В соответствии с уравнением Кирхгофа в интегральной форме

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C_{p,298}^{\circ} (T - 298),$$

так как по условиям задачи теплоемкости принимаем постоянными и равными $C_{P,298}^o$.

$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{f,298}^o(\text{SO}_2\text{Cl}_{2\text{ ж}}) - \Delta H_{f,298}^o(\text{SO}_{2\text{ г}}) - \Delta H_{f,298}^o(\text{Cl}_{2\text{ г}}) =$$

$$= -394,13 - (-296,90) - 0 = -97,23 \text{ кДж/моль}$$

(здесь и далее используем справочные данные).

$$\Delta C_{P,298}^o = C_{P,298}^o(\text{SO}_2\text{Cl}_{2\text{ ж}}) - C_{P,298}^o(\text{SO}_{2\text{ г}}) - C_{P,298}^o(\text{Cl}_{2\text{ г}}) =$$

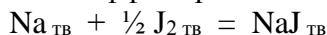
$$= 133,89 - 39,87 - 33,93 = 60,09 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

Тогда

$$\Delta H_{340}^o = -97\,230 + 60,09 \cdot (340 - 298) = -94\,706 \text{ Дж/моль} \approx 94,7 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H_{340}^o = -94,7 \text{ кДж/моль}$.

Пример 2. Определите тепловой эффект реакции



при 370 К. Воспользуйтесь справочными данными.

Все участвующие в реакции вещества – неорганические, для каждого из этих веществ зависимость изобарной теплоемкости от абсолютной температуры задается эмпирическим степенным рядом

$$C_p = a + bT + c'T^{-2},$$

тогда

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}.$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p^o dT = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{370} \Delta C_p^o dT.$$

$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{f,298}^o(\text{NaJ}_{\text{тв}}) = -287,86 \text{ кДж/моль}.$$

Для нахождения $\Delta C_p = f(T)$ удобно составить таблицу (смотрим справочник!)

	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{NaJ}_{\text{тв}}$	48,88	12,05	—
$\text{Na}_{\text{тв}}$	16,82	37,82	—
$\text{J}_{2\text{ тв}}$	40,12	49,79	—
Δ	12,00	-50,665	0

(при расчете Δ учли стехиометрический коэффициент перед $\text{J}_{2\text{ тв}}$).

$$\Delta H_{370}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{370} \Delta C_p^o dT = -287\,860 + \int_{298}^{370} (12,00 - 50,665 \cdot 10^{-3} T) dT =$$

$$= -287\,860 + 12,00 \cdot (370 - 298) - \frac{50,665 \cdot 10^{-3}}{2} (370^2 - 298^2) =$$

$$= -287\,860 + 864 - 1218 = 288\,214 \text{ Дж/моль} = 288,214 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H_{370}^o = -288,214 \text{ кДж/моль}$.

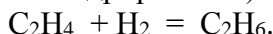
Пример 3. Вычислите тепловой эффект газовой реакции гидрирования этилена при 1000 К, если при стандартных условиях он равен 128 кДж. Значения молярных теплоемкостей составляют

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

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

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

Уравнение реакции (газофазное гидрирование)



В реакции участвуют и органические вещества (этилен, этан), для которых зависимость изобарного теплового эффекта от температуры задается полиномом

$$C_p = a + bT + cT^2,$$

и неорганическое вещество (водород), для которого

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}.$$

Тогда

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}.$$

$$\Delta H_{1000}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{1000} \Delta C_p^o dT,$$

$\Delta H_{298}^o = 128 \text{ кДж} = 128\,000 \text{ Дж}$ (по условиям задачи). Для нахождения ΔC_p составляем таблицу:

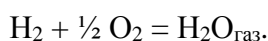
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
C_2H_6	4,49	182,3	-74,86	-
C_2H_4	4,20	154,6	-81,10	-
H_2	27,28	3,26	-	0,502
Δ	-26,99	24,44	6,24	-0,502

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^o &= \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{1000} \Delta C_p^o dT = \\ &= 128\,000 + \int_{298}^{1000} (-26,99 + 24,44 \cdot 10^{-3} T + 6,24 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,502 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = \\ &= 128\,000 - 26,99 \cdot (1000 - 298) + \frac{24,44 \cdot 10^{-3}}{2} (1000^2 - 298^2) + \frac{6,24 \cdot 10^{-6}}{3} (1000^3 - 298^3) + \\ &\quad + 0,502 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 128\,000 - 18\,947 + 11\,135 + 2025 - 118 = 122\,095 \text{ Дж} \approx 122,1 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H_{1000}^o = 122,1 \text{ кДж}$.

Пример 4. Составьте уравнение зависимости молярной теплоты сгорания водорода от температуры при постоянном стандартном давлении; образующийся водяной пар не конденсируется. Установите предел температур, для которых справедливо полученное уравнение. Вычислите тепловой эффект реакции при 800 К. Воспользуйтесь справочными данными.

Уравнение реакции:



Все участвующие в реакции вещества – неорганические, для них зависимость изобарной теплоемкости от температуры выражается эмпирическим степенным рядом

$$C_p = a + bT + c'T^{-2},$$

соответственно,

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}.$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p^o dT = \Delta H_{298}^o + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{f,298}^o (\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}) = -241,81 \text{ кДж/моль}.$$

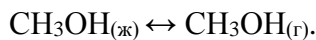
Для нахождения Δa , Δb , $\Delta c'$ и температурных интервалов, в которых действительны указанные в справочнике значения коэффициентов, составим таблицу:

	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	Температурный интервал, К
$\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	30,00	10,71	0,33	298–2500
H_2	27,28	3,26	0,50	298–3000
O_2	31,46	3,39	-3,77	298–3000
Δ	-13,01	-	-	-

Ответ: $\Delta H_{800}^0 = -246,4$ кДж/моль.

Пример 5. Теплота испарения метанола при 298 К равна 37,5 кДж/моль. Определите теплоту испарения метанола при 320 К. Значения теплоемкостей возьмите из справочника.

В задаче рассматривается процесс испарения метанола, который можно записать следующим образом:



В реакции участвуют только органические вещества, для которых зависимость изобарного теплового эффекта от температуры задается как степенной ряд:

$$C_p = a + bT + cT^2.$$

Для нахождения $C_p = f(T)$ удобно составить таблицу (смотрим справочник!):

	$C_{p, 298}^0$	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	81,6	—	—	—
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$	44,13	15,28	105,2	-31,04

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{исп}, 320}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{320} (C_{p, \text{г}} - C_{p, \text{ж}}) dT \\ &= 37500 + \int_{298}^{320} (15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3}T - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2 - 81,6) dT \\ &= 37500 + (15,28 - 81,6) \cdot (320 - 298) + \frac{105,2 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (320^2 - 298^2) \\ &\quad - \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (320^3 - 298^3) = 36691 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta H_{\text{исп}, 320}^0 = 36,7$ кДж/моль.

Пример 6. Зависимость молярной энтальпии SnO_2 от температуры в интервале 298–1500 К выражается уравнением

$$H_T - H_{298} = 73,89 T + 5,021 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{215916}{T} \text{ Дж/моль}.$$

Получите выражение зависимости истинной молярной теплоемкости при $p = \text{const}$ от температуры. Вычислите C_p при 500 °С.

Согласно уравнению Кирхгофа в интегральной форме

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^T (C_p^0) dT, \\ C_p^0 &= \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{dT}. \end{aligned}$$

Дифференцируем исходное уравнение:

$$C_p^0 = 73,89 + 2 \cdot 5,021 \cdot 10^{-3} T - \frac{21,59 \cdot 10^5}{T^2} = 73,89 + 10,042 \cdot 10^{-3} T - \frac{21,59 \cdot 10^5}{T^2}$$

Подставив значение температуры, получим C_p при 500 °С (температуру подставляем в градусах Кельвина):

$$C_{p, 773}^0 = 73,89 + 10,042 \cdot 10^{-3} \cdot 773 - \frac{21,59 \cdot 10^5}{773^2} = 78,04 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Ответ: $C_p^0 = 73,89 + 10,042 \cdot 10^{-3} T - 21,59 \cdot 10^5 T^{-2}$; $C_{773}^0 = 78,04 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$

Пример 7. Теплота испарения воды при 30 °С равна 2427 кДж/кг, а при 20 °С – 2452 кДж/кг. Оцените среднее значение молярной теплоемкости водяного пара в интервале температур 20–30 °С, если молярная теплоемкость жидкой воды составляет 75,31 Дж/(К·моль).

Запишем для данной задачи уравнение Кирхгофа в интегральной форме (как и в примере 5 имеем дело с процессом испарения):

$$\Delta H_{303}^0 = \Delta H_{293}^0 + \int_{293}^{303} (C_{p,\text{пар}} - C_{p,\text{ж}}) dT$$

Рассчитаем молярные теплоты испарения при 293 и 303 К:

$$\Delta H_{303}^0 = \Delta H_{303,\text{уд}}^0 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 2427 \cdot 0,018 = 43,686 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{293}^0 = \Delta H_{293,\text{уд}}^0 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = 2452 \cdot 0,018 = 44,136 \text{ кДж/моль}$$

Подставляем полученные значения, а также *молярную теплоемкость жидкой воды* в уравнение Кирхгофа:

$$43,686 = 44,136 + \int_{293}^{303} (C_{p,\text{пар}} - 75,31) dT$$

$$-0,45 \cdot 10^3 = (C_{p,\text{пар}} - 75,31) \cdot (303 - 293)$$

Решаем уравнение:

$$10C_{p,\text{пар}} - 753,1 = -0,45 \cdot 10^3$$

$$\bar{C}_{p,\text{пар}} = 30,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Ответ: $\bar{C}_p = 30,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$.

7.14. Рассчитайте теплоту образования $\text{AgCl}_{\text{тв}}$ при 150 °С, если стандартная теплота образования этой соли равна –126,8 кДж/моль, а зависимость молярной теплоемкости участников реакции от температуры следующая:

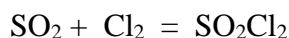
$$C_p^0(\text{Ag, тв}) = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^0(\text{Cl}_2, \text{г}) = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^0(\text{AgCl, тв}) = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3} T - 11,3 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

7.15. Пользуясь справочными данными, укажите, возрастает, уменьшается или остается неизменным тепловой эффект реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}$ при изменении температуры от 298 до 2000 К при постоянном давлении.

7.16. Воспользовавшись справочными данными, определите тепловой эффект газовой реакции



при 500 К и стандартном давлении.

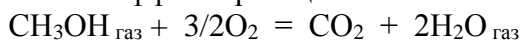
7.17. Стандартная энтальпия образования $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{тв}}$ равна –1675 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{тв}}$ при 800 К, если дана зависимость молярных теплоемкостей от температуры (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹):

$$C_p^0(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p^0(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

7.18. Зависимость теплового эффекта реакции



от температуры выражается уравнением

$$\Delta_r H^0 T = -684,7 \cdot 10^3 + 36,77T - 38,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,21 \cdot 10^{-6} T^3 + \frac{288 \cdot 10^5}{T} \text{ Дж}.$$

Рассчитайте изменение теплоемкости ΔC_p^0 для этой реакции при 500 К.

7.19. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект образования AlF_3 из простых веществ при 500 К и давлении 1 атм. В интервале 298–500 К величину C_p можно принять постоянной и равной $C_p^{\circ}, 298$.

7.20. Теплота диссоциации карбоната кальция по реакции



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

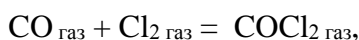
$$C_p^{\circ}(\text{CaCO}_3, \text{тв}) = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

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

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

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

7.21. Стандартные теплоты образования $\text{CO}_{\text{газ}}$ и $\text{COCl}_2_{\text{газ}}$ равны –110,5 и –223,0 кДж/моль соответственно. Вычислите тепловой эффект при постоянном объеме при $T = 600 \text{ К}$ для реакции



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

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

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

7.22. Стандартный тепловой эффект реакции



равен 74,85 кДж/моль. Молярные теплоемкости веществ:

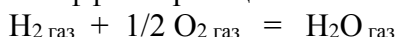
$$C_p^{\circ}(\text{C}, \text{тв}) = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3}T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

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

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

Выведите уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры и вычислите тепловой эффект при 1000 К.

7.23. Зависимость теплового эффекта реакции

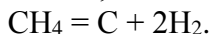


от температуры выражается уравнением

$$\Delta_r H^{\circ}_T = -237,65 \cdot 10^3 - 13,01T + 2,88 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{1,71 \cdot 10^5}{T} \text{ Дж}.$$

Рассчитайте изменение теплоемкости ΔC_p° и ΔC_v° для этой реакции при 800 К.

7.24. Пользуясь справочными данными, составьте уравнение $\Delta C_p = f(T)$ для реакции

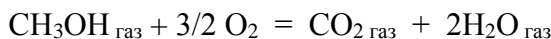


7.25. Температурная зависимость теплоты образования сернистой ртути выражается уравнением

$$\Delta H = -10\,393 - 4,627T + 15,9 \cdot 10^{-3}T^2 - 18,49 \cdot 10^{-6}T^3 \text{ кал/моль}.$$

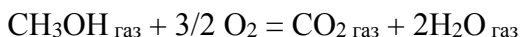
Найдите: 1) уравнение зависимости $\Delta C_p = f(T)$ для этой реакции; 2) $C_p(\text{Hg})$ при 50 °С, если при этой температуре теплоемкости серы и сернистой ртути равны 5,60 и 12,0 кал/(моль·К) соответственно.

7.26. Воспользовавшись справочными данными, определите тепловой эффект химической реакции



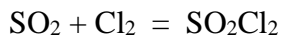
при 500 К, считая, что теплоемкости всех веществ, участвующих в реакции, постоянны и равны стандартным изобарным теплоемкостям при 298 К.

7.27. Воспользовавшись справочными данными, выразите уравнением зависимость теплового эффекта химической реакции



от температуры, которая справедлива для интервала 298–1000 К.

7.28. Воспользовавшись справочными данными, определите тепловой эффект газовой реакции

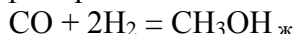


при 800 К и стандартном давлении.

7.29. Стандартная энтальпия образования формальдегида равна $-108,6$ кДж/моль. Рассчитайте энтальпию образования формальдегида при 150 °С, если известны средние теплоемкости веществ в интервале 25 – 150 °С:

Вещество	С (графит)	H_2	O_2	$\text{CH}_2\text{O}_{\text{газ}}$
C_P , Дж/(К·моль)	8,53	28,82	29,36	35,40

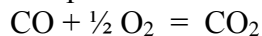
7.30. Вычислите тепловой эффект реакции



при 500 и 1000 К, если при 300 К он равен $90,72$ кДж, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$\begin{aligned} C_P(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ж}}) &= 81,6 \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{CO}) &= 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{H}_2) &= 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

7.31. Тепловой эффект газовой реакции



при 0 °С и постоянном давлении составляет $-284,5$ кДж/моль, а молярные теплоемкости реагентов имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} C_V(\text{CO}_2) &= 35,83 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_V(\text{CO}) &= 20,10 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_V(\text{O}_2) &= 23,15 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

Рассчитайте тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температурах 25 и 727 °С.

7.32. Вычислите молярную теплоту образования аммиака при 700 °С, если при 25 °С она равна $46,19$ кДж/моль, а молярные теплоемкости следующие:

$$\begin{aligned} C_P(\text{NH}_3) &= 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{H}_2) &= 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{N}_2) &= 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

7.33. Вычислите теплоту образования $\text{ZnO}_{\text{тв}}$ при 327 °С, если его стандартная теплота образования равна $-349,0$ кДж/моль, а молярные теплоемкости реагентов выражаются уравнениями

$$\begin{aligned} C_P(\text{ZnO}_{\text{тв}}) &= 48,99 + 5,10 \cdot 10^{-3} T - 9,12 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{O}_2) &= 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{Zn}_{\text{тв}}) &= 22,38 + 10,04 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

7.34. Составьте уравнение зависимости теплоты образования $\text{CO}_2_{\text{газ}}$ от температуры и определите теплоту образования при 1000 °С, если стандартная теплота образования этого вещества равна $-393,51$ кДж/моль, а молярные теплоемкости реагентов равны

$$\begin{aligned} C_P(\text{C, графит}) &= 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3} T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{CO}_2) &= 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_P(\text{O}_2) &= 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

7.35. Стандартная теплота образования $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{тв}}$ равна -1675 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{тв}}$ при 600 К, пользуясь следующими выражениями для молярных теплоемкостей:

$$C_P(\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{тв}}) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)};$$

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

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

7.36. Рассчитайте тепловой эффект газовой реакции



при 500 К, если при 298 К он равен 84,92 кДж/моль, а молярные теплоемкости газообразных участников реакции следующие:

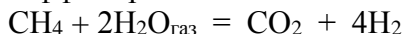
$$C_p(\text{CH}_4) = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} T + 1,117 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(К·моль)};$$

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

$$C_p(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3} T - 63,5 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(К·моль)};$$

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

7.37. Вычислите тепловой эффект реакции



при 500 °С, если он при стандартных условиях равен 165,0 кДж, а значения молярных теплоемкостей следующие:

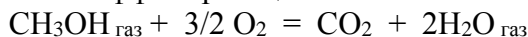
$$C_p(\text{CH}_4) = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} T + 1,12 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(К·моль)};$$

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

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

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

7.38. Определите тепловой эффект реакции



при 500 К и стандартном давлении. При расчете воспользуйтесь средними теплоемкостями веществ в интервале температур 298–500 К.

7.39. Теплота испарения ртути при $T_{\text{нтк}} = 358$ °С равна 58,12 кДж/моль. Воспользовавшись справочными данными о зависимости теплоемкости от температуры, рассчитайте стандартную энтальпию образования газообразной ртути при 298 К.

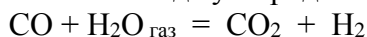
7.40. Найдите изменение энтальпии при переходе 1 моля тетрабромид углерода из твердого состояния (α -модификация) при 298 К в газообразное при 600 К и давлении 1 бар. Необходимые для расчета данные приведены в таблице.

Температура и теплота фазового перехода			Состояние CBr_4	Зависимость теплоемкости от температуры, $C_p = a + bT + c/T^2$ Дж/(К·моль)		
Переход	$t, ^\circ\text{C}$	ΔH^p , кДж/моль		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$\alpha \rightarrow \beta$	47	5,98	тв. α	132,63	—	—
Плавление	90	3,97	тв. β	138,07	—	—
Испарение	190	44,35	жидк.	153,55	—	—
			газ	104,73	2,51	–12,68

7.41. Определите энтальпию сублимации ромбической серы при стандартных условиях. Необходимые для расчета данные приведены в таблице.

Температура и теплота фазового перехода			Состояние серы	Зависимость теплоемкости от температуры, $C_p = a + bT + c/T^2$ Дж/(К·моль)		
Переход	$t, ^\circ\text{C}$	ΔH^p , кДж/моль		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{монокл}}$	95,5	0,360	$S_{\text{ромб, тв}}$	14,98	26,11	—
	—	—	$S_{\text{монокл, тв}}$	14,90	29,12	—
Плавление	119	1,26	жидк.	14,23	23,01	—
Испарение	625	106,27	газ	35,73	1,17	–3,31

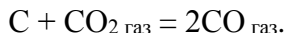
7.42. Для реакции конверсии монооксида углерода



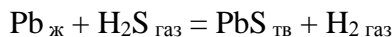
получите уравнение для температурной зависимости теплового эффекта и рассчитайте тепловой эффект при 1000 К. Воспользуйтесь справочными данными.

7.43. Пользуясь справочными данными, найдите $H_{2000} - H_{500}$ для СО.

7.44. Пользуясь справочными данными, найдите уравнение $\Delta H = f(T)$ и вычислите ΔH_{1000} для реакции



7.45. Найдите зависимость теплоты реакции



от температуры и вычислите ΔH_{1223} , если

$$\begin{aligned} C^{\circ}_P(\text{Pb, тв}) &= 24,23 + 8,71 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\ C^{\circ}_P(\text{H}_2\text{S, г}) &= 29,37 + 15,40 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\ C^{\circ}_P(\text{PbS, тв}) &= 46,74 + 9,20 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\ C^{\circ}_P(\text{H}_2, \text{г}) &= 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \end{aligned}$$

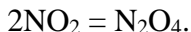
стандартные теплоты образования $\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$ и $\text{PbS}_{\text{тв}}$ равны $-20,60$ и $-100,42$ кДж/моль соответственно; температура плавления свинца 601 К, теплота плавления свинца 5,121 кДж/моль, $C^{\circ}_P(\text{Pb, ж}) = 28,45$ Дж/(моль·К).

7.46. Тепловой эффект сгорания СО до CO_2 при 25 °С и $V = \text{const}$ равен -283 кДж/моль. Определите зависимость теплового эффекта этой реакции Q_V от температуры и его значение при 2000 К, если зависимости молярных теплоемкостей веществ от температуры следующие:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{CO}_2 \quad C_V &= 21,39 + 0,02975T - 7,793 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/моль}, \\ \text{для } \text{CO} \text{ и } \text{O}_2 \quad C_V &= 18,92 + 0,00419T \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Каково значение изобарного теплового эффекта Q_P этой реакции при 2000 К?

7.47. Пользуясь справочными данными, найдите при 400 К теплоту газофазной реакции



8. Второй закон термодинамики. Теоретические основы. Цикл Карно

8.1. Основные понятия

Если процесс проходит в прямом и обратном направлении через одни и те же промежуточные состояния, бесконечно близкие к равновесию, то такой процесс называется **равновесным**. Работа равновесного процесса имеет максимальную величину по сравнению с **неравновесными процессами** и называется **максимальной работой**. Если равновесный процесс протекает в прямом, а затем в обратном направлении так, что не только система, но и окружающая среда возвращаются в исходное состояние и в результате процесса не остается никаких изменений во всех участвовавших в процессе телах, то процесс называется **обратимым**. Иногда равновесный процесс называют обратимым изменением системы.

Равновесный процесс – предельный тип процесса, абстракция; реальные физические и химические процессы всегда в большей или меньшей степени неравновесны. Само понятие «равновесный процесс» противоречиво: равновесие – и процесс. Тем не менее термодинамика вынуждена использовать в своих теоретических исследованиях понятие равновесных процессов, особенно в связи со вторым законом термодинамики. Первый закон в форме его основных уравнений приложим в равной мере и к равновесным, и к неравновесным процессам, однако расчеты по этому закону во многих случаях могут быть количественно проведены только для равновесных процессов (вычисление работы).

Пример равновесных процессов – идеальные механические процессы, протекающие без трения. Примеры крайних случаев неравновесных процессов: переход теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой; переход механической работы в теплоту при трении; расширение газов в пустоту; самопроизвольное смешение газов или жидкостей путем диффузии; взрыв смеси горючего с окислителем. Эти процессы не могут быть проведены в обратном направлении через те же промежуточные состояния, что и прямые процессы. Неравновесные процессы протекают с конечной, иногда большой, скоростью; при этом система, являющаяся неравновесной, изменяясь, приближается к равновесию. С наступлением равновесия (сравниваются температуры тел, газы и жидкости смешиваются...) процесс заканчивается.

Очевидно, что все неравновесные процессы протекают в направлении достижения равновесия и протекают «сами собой», т.е. без воздействия внешней силы. Очевидно также, что обратные по направлению процессы будут удалять систему от равновесия и без внешнего воздействия не могут пойти. Процессы, протекающие сами собой и приближающие систему к равновесию, являются **самопроизвольными (положительными)**. Процессы, не могущие протекать сами собой, без воздействия извне, удаляющие систему от равновесия, – **несамопроизвольные (отрицательные)**.

В изолированной системе, где исключены внешние воздействия, могут протекать только самопроизвольные процессы.

Таким образом, по эмпирическому признаку – возможности протекания процесса без сопровождения каким-либо другим процессом – все реальные процессы делятся на два типа: положительные и отрицательные. Равновесные процессы лежат на границе между этими двумя классами процессов, не относясь к какому-либо из них.

Необратимость и обратимость процесса определяются условиями, способом проведения данного процесса. Например, расширение газа можно осуществить, если какой-либо сосуд разделить перегородкой на две части, в одну часть поместить определенное количество газа, а в другой создать глубокий вакуум. Если мгновенно убрать перегородку, то газ начнет расширяться в пустоту. Этот процесс будет необратимым, так как для проведения противоположного процесса (сжатия газа) необходимо затратить работу, которую можно получить за счет изменения энергии окружающей среды. Тот же процесс расширения газа можно провести обратимо, если поместить газ под поршнем и расширить его, уменьшая давление на

поршень, причем таким образом, чтобы в каждый момент времени внешнее давление на поршень было на бесконечно малую величину меньше, чем давление газа. Если поршень безынерционный и движется без трения, то процесс будет обратимым. При перемещении поршня расширяющимся газом совершается определенная работа. Если эту работу аккумулировать (например, сжать пружину), то запасенной энергии должно в точности хватить для проведения обратного процесса сжатия газа. Работа, совершаемая при обратимом процессе, наибольшая; она называется максимальной работой.

Таким образом, обратимый процесс можно заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-либо независимую переменную на бесконечно малую величину. Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но нельзя достигнуть, так как невозможно, например, создать невесомый поршень, работающий без трения. Максимальная работа получается только в обратимом процессе. Это означает, что чем ближе система к равновесию, тем большую работу можно получить. При этом чем ближе к обратимости данное изменение, тем медленнее производится работа, так как обратимое расширение, например, газа происходит бесконечно медленно, хотя и производит максимальное количество работы.

Химическая реакция взаимодействия водорода с кислородом будет необратимой, если ее провести обычным способом, например, взорвать смесь искрой. Но эта реакция будет обратимой, если ее провести, например, в обратимо работающем электрохимическом элементе.

Некоторые процессы являются истинно необратимыми. Их никаким способом нельзя провести как обратимые. Это такие процессы, единственным результатом которых является превращение работы в теплоту (механическое трение твердых поверхностей, внутреннее трение в жидкостях и газах, электрическое сопротивление, теплопроводность и т.п.).

В сложном процессе, если хотя бы одна стадия необратима, то и весь процесс в целом необратим. В реальных процессах часто такой стадией являются трение (разных видов), процессы теплопередачи или массопередачи (диффузии, конвекции), в связи с чем реально протекающие процессы будут необратимыми.

Важными процессами являются взаимопревращения теплоты и работы. Опыт показывает, что работа и теплота неравноценны. Эта неравноценность выявляется при рассмотрении процессов взаимоперехода теплоты и работы. В классической термодинамике подобные опытные факты находят свое обобщение в виде второго закона термодинамики.

8.2. Цикл Карно

В машинах, производящих работу (тепловых машинах, например), определенное количество какого-либо вещества, называемое *рабочим телом*, совершает циклическую последовательность процессов, периодически возвращаясь в исходное состояние. Таким путем достигается превращение теплоты в работу.

Важнейшим из обратимых циклов является цикл Карно. Он состоит из четырех процессов. Рассмотрим цикл Карно для 1 моля идеального газа (рис. 4).

1. Изотермическое расширение при $T = T_1$: газ находится в контакте с нагревателем с T_1 , получает теплоту Q_1 , совершает работу A_1 :

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = S_{ABba} = Q_1.$$

2. Адиабатическое расширение: T_1 падает до T_2 :

$$A_2 = C_V(T_1 - T_2) = S_{BCcb}.$$

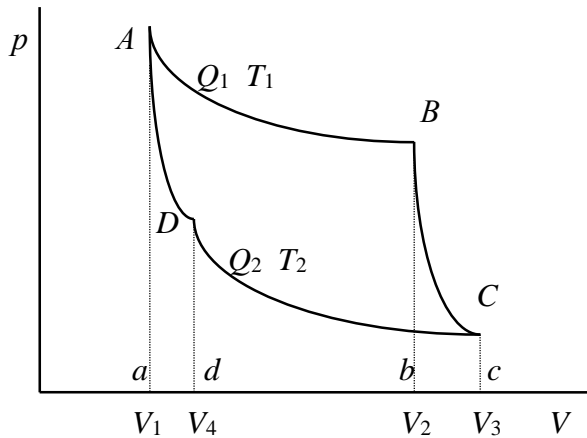


Рис. 4. Цикл Карно для идеального газа

3. Изотермическое сжатие при $T = T_2$: газ находится в контакте с холодильником с T_2 , которому отдает теплоту Q_2 :

$$A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -S_{CDdc} = -Q_2.$$

4. Адиабатическое сжатие:

$$A_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2) = -S_{Daad}.$$

$$A = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = S_{ABCD} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_1 - Q_2.$$

$$A > 0 \Rightarrow Q_1 - Q_2 > 0 \Rightarrow Q_1 > Q_2.$$

Внутренняя энергия идеального газа не изменилась. Работа, произведенная газом, совершена за счет теплоты Q_1 , поглощенной системой от некоторого источника тепла с постоянной T_1 (нагреватель). Однако только часть теплоты превращается в работу. Другая часть теплоты $-Q_2$ – передана газом внешней среде – некоторому телу с постоянной T_2 (холодильник).

$$\text{Для адиабаты } BC: T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}.$$

$$\text{Для адиабаты } AD: T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Разделим эти равенства друг на друга и извлечем корень степени $\gamma-1$:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

$$\begin{aligned} A = Q_1 - Q_2 &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2) = \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \frac{T_1 - T_2}{T_1} = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \\ \frac{A}{Q_1} &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \eta. \end{aligned}$$

Отношение A/Q_1 показывает, какая часть теплоты, поглощенной газом, превращается в работу; оно называется *КПД цикла*. В данном случае это КПД цикла Карно с идеальным газом, рассматриваемого как тепловая машина. Величина КПД (η) зависит от разности температур, между которыми работает цикл Карно:

1) $T_1 = T_2$: $\eta = 0$, $A = 0$ – получение работы при $T = \text{const}$ невозможно; T нагревателя и холодильника должны быть различны;

2) $T_2 = 0$: $\eta = 1$, $A = Q_1$ – теоретически полное превращение Q_1 в A возможно при холодильнике с $T = 0$ К.

Теорема Карно–Клаузиуса: КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела машины, а лишь от температур нагревателя и холодильника.

Цикл Карно обратим, так как все составляющие его процессы обратимы. При проведении этого цикла в обратном направлении все характеризующие его величины имеют те же значения, что в прямом цикле, но обратные знаки. Теплота Q_2 поглощается газом у тела с низшей $T = T_2$ и вместе с отрицательной работой A цикла передается телу с высшей T_1 . В сумме нагреватель получает теплоту $Q_1 = A + Q_2$. Таким образом, в обратном цикле Карно A превращается в Q и одновременно теплота Q_2 переносится от тела с низшей температурой к телу с высшей температурой. Обратный цикл Карно дает схему действия идеальной холодильной машины. КПД обратного цикла – такое же, как и у прямого.

Цикл Карно для идеального газа – идеальная, не осуществимая на практике схема тепловой (холодильной) машины. В технической термодинамике рассматриваются другие циклы, более близкие к реальным процессам, и вычисляются их КПД (циклы Рэнкина и Дизеля, например). КПД тепловой машины, работающей необратимо, меньше, чем КПД машины, работающей по обратимому циклу Карно между теми же температурами.

Отметим, что следствие о невозможности полного превращения теплоты в работу относится только к циклическим процессам. В нециклическом процессе можно полностью превратить теплоту в работу. Для любого изоэнергетического процесса всегда $dU = 0$ или

$\delta Q = \delta A$. Для идеального газа такой процесс является изотермическим.

8.3. Второй закон термодинамики

Из первого закона термодинамики и вытекающих из него закономерностей нельзя сделать вывод о том, возможен ли вообще данный процесс и в каком направлении он протекает. Между тем реальные процессы протекают в определенном направлении, и, как правило, не изменив условий, нельзя заставить процесс пойти в обратном направлении. Возможность предвидеть направление того или иного процесса является очень важной для науки и техники.

Второй закон термодинамики накладывает определенные ограничения на взаимные переходы энергии из одного вида в другой. Он позволяет предвидеть направление течения процесса и глубину его протекания.

Формулировки второго закона термодинамики:

1. Постулат Клаузиуса: *единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому*. Обратный указанному переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому – это обычный неравновесный процесс передачи тепла путем теплопроводности. Он не может быть обращен, т.е. проведен в обратном направлении через ту же последовательность состояний. *Процесс теплопроводности необратим*.

2. Другое опытное положение, имеющее ту же основу: *единственным результатом любой совокупности процессов не может быть превращение теплоты в работу*. Таким образом, самопроизвольный процесс превращения работы в теплоту (путем трения) необратим, так же, как и теплопроводность.

3. Постулат Томсона: *теплота наиболее холодного тела из участвующих в круговом процессе не может служить источником работы*.

4. *Невозможен вечный двигатель второго рода* (машина, которая давала бы работу, используя энергию какого-либо источника, и имела бы температуру, одинаковую с температурой этого источника).

Постулаты Клаузиуса и Томсона – формулировки второго начала термодинамики и эквивалентны друг другу, т.е. каждое из них может быть доказано на основании другого. Их можно объединить в один: *единственным результатом цикла не может быть отрицательный процесс*. Это наиболее широкая формулировка, но ее недостаток в том, что она требует дополнительного определения отрицательного процесса. Исходные постулаты Клаузиуса и

Томсона, имея вид частных формулировок, оказываются (каждый в отдельности) совершенно достаточными для построения всех выводов, следующих из другого постулата.

В цикле Карно переход теплоты в работу – отрицательный процесс. Он компенсируется положительным процессом – передачей тепла от нагревателя к холодильнику.

Математическое выражение второго закона термодинамики:

$$A = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad \delta A = Q \frac{dT}{T}.$$

Вопросы

1. Дайте определение равновесного и неравновесного термодинамического процесса, приведите примеры таких процессов. Есть ли разница между понятиями *равновесный* процесс и *обратимый* процесс?
2. Дайте определение положительного и отрицательного термодинамического процесса. Как иначе называются эти процессы? Какие из этих процессов могут протекать в изолированной системе, а какие нет и почему?
3. Какая работа в термодинамике называется максимальной?
4. Необратимость либо обратимость процесса определяются способом проведения данного процесса. Некоторые процессы, в зависимости от условий, можно провести и обратимо, и необратимо. Однако существуют процессы, являющиеся истинно необратимыми, их никаким способом нельзя провести как обратимые. Что это за процессы? Приведите примеры.
5. В сложном процессе, если только одна из стадий необратима, то каков весь процесс в целом? (Обратим; необратим; может быть и обратимым, и необратимым).
6. Приведите выражение для КПД цикла Карно. Каков смысл этой величины, от какого параметра она зависит? Может ли КПД цикла принимать значения: а) 0; б) 1; в) отрицательные?
7. Сформулируйте теорему Карно–Клаузиуса.
8. Приведите формулировки второго закона термодинамики.
9. В соответствии со вторым законом термодинамики *единственным результатом любой совокупности процессов не может быть превращение теплоты в работу*. Означает ли это, что не существует процессов, в которых можно полностью превратить теплоту в работу?
10. В чем основной смысл второго закона термодинамики?

Задачи

Пример. В цикле Карно воздух в пределах температур 800–273 К совершает работу, равную 50,28 кДж. Определите КПД цикла и количество отведенной теплоты.

Взаимосвязь теплоты и работы в процессе, осуществляемом по циклу Карно, описывается уравнением

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

где η – КПД цикла; Q_1 – теплота, сообщенная при температуре T_1 системе, совершающей данный цикл; Q_2 – теплота, отданная системой при температуре T_2 ; A – работа, совершенная системой.

В соответствии с условиями задачи $T_1 = 800$ К; $T_2 = 273$ К; $A = 50,28$ кДж. Найти нужно η и Q_2 .

$$\eta = (800 - 273) / 800 = 0,659;$$

$$Q_1 = A / \eta = 50,28 / 0,659 = 76,30 \text{ кДж}, \quad Q_2 = Q_1 - A = 76,30 - 50,28 = 26,02 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\eta = 0,659$; $Q_2 = 26,02$ кДж.

8.11. Рассчитайте КПД идеальной машины Карно, получающей пар при 140 °С и выпускающей его при 105 °С.

8.12. Максимальная температура в двигателе внутреннего сгорания 1800 °С, а минимальная, с которой газы выходят из цилиндра машины, 300 °С. Определите максимально возможный КПД, если двигатель будет работать по циклу Карно.

8.13. К газу при круговом процессе по циклу Карно подведено 270 кДж теплоты. КПД равен 0,48. Определите работу цикла и количество теплоты, отданной теплоприемнику.

8.14. В результате осуществления кругового процесса по циклу Карно получена работа, равная 70 кДж, а отдано теплоприемнику 47 кДж теплоты. Определите КПД цикла и количество теплоты, сообщенное рабочему телу от нагревателя.

8.15. Идеальная машина Карно, работающая в интервале между 350 и 50 °С, дает 33,52 кДж работы за цикл. Какое количество теплоты сообщается машине и отдается теплоприемнику за этот же цикл?

8.16. В цикле Карно теплоотдатчику при 0 °С отдается 419 кДж теплоты от теплоприемника с температурой 77 °С. Определите работу цикла.

9. Энтропия. Расчеты, связанные с энтропией.

Третий закон термодинамики

9.1. Как вводится в рассмотрение функция «энтропия»?

Для обратимого цикла Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1};$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Отношение Q/T – приведенная теплота. Вышеприведенная запись означает: *алгебраическая сумма приведенных теплот по обратимому циклу Карно равна нулю*. $\delta Q/T$ – элементарная приведенная теплота.

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0; \quad \frac{\delta Q_1'}{T_1'} - \frac{\delta Q_2'}{T_2'} + \frac{\delta Q_1''}{T_1''} - \frac{\delta Q_2''}{T_2''} + \dots = 0.$$

В предельном случае $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то имеется такая функция от переменных интегрирования, полный дифференциал которой равен подынтегральному выражению, то есть имеется функция S , для которой:

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

Эта функция – *энтропия* S .

Сумма приведенных теплот (интеграл элементарных приведенных теплот) при переходе системы *равновесным путем* из состояния 1 в состояние 2 не зависит от пути процесса, а только от начального (1) и конечного (2) состояний. Следовательно, интеграл элементарных приведенных теплот в равновесном процессе равен приросту некоторой функции состояния системы:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{равн}} = S_2 - S_1, \quad \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{равн}} = dS.$$

Энтропия есть функция состояния системы, ее изменение равно сумме приведенных теплот, поглощенных системой в равновесном процессе. Она является однозначной, непрерывной и конечной функцией состояния.

[S] (как и теплоемкость): Дж/(К·моль) или Дж/(К·кг).

$$\delta Q = \delta A + dU \quad / : T;$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta A}{T} + \frac{\delta U}{T} = dS.$$

$$TdS = dU + \delta A$$

$$dU = TdS - \delta A$$

$$\delta A = TdS - dU$$

Эти равенства охватывают уравнения первого и второго начал термодинамики; они справедливы лишь для равновесных процессов.

9.2. Энтропия в случае неравновесных процессов

$Q_1 - Q_2 = A$; A в необратимом цикле меньше, чем в обратимом.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1};$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0;$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} < 0;$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad - \text{неравенство Клаузиуса.}$$

В общем случае

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

$$TdS \geq dU + \delta A$$

$$dU \leq TdS - \delta A$$

$$\delta A \leq TdS - dU$$

Эти равенства охватывают уравнения первого и второго законов термодинамики; они справедливы и для равновесных, и для неравновесных процессов.

Если система изолированная ($\delta Q = 0$), то $dS \geq 0$:

1. Равновесные процессы: $dS = 0$, $S = \text{const}$ – **энтропия изолированной системы постоянна, если в ней протекают равновесные процессы.**

2. Неравновесные процессы: $dS > 0$, $S_2 > S_1$, S растет.

Исследуя энтропию, можно предсказать направление процесса. Если в изолированной системе для какого-либо процесса энтропия возрастает, то процесс возможен (может протекать самопроизвольно); если энтропия изолированной системы, согласно расчету, должна убывать, то процесс невозможен (отрицателен). При постоянстве энтропии процесс равен, система бесконечно близка к равновесию.

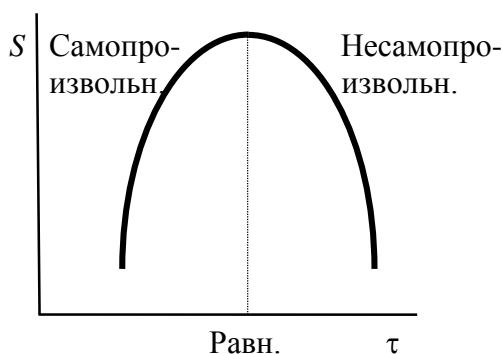


Рис. 5. Изменение энтропии в ходе процесса в изолированной системе

В изолированной системе процессы прекратятся тогда, когда S достигнет максимального значения, возможного для данной системы при постоянстве некоторых ее параметров, а именно при постоянстве U и V (условия изолированной системы). Дальнейшее изменение состояния системы должно было бы вызвать уменьшение S , что в изолированной системе невозможно. Таким образом, признаком равновесия изолированной системы является максимальное значение S при $U, V = \text{const}$.

$(\partial S)_{U, V} = 0$, $(\partial^2 S)_{U, V} < 0$ – условие равновесия в изолированной системе;

$(\partial S)_{U, V} > 0$ – условие самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.

В системе, обменивающейся теплотой и работой с окружающей средой, возможны процессы, сопровождающиеся как возрастанием, так и убыванием S . Поэтому для решения вопроса о направлении процесса следует включить в систему все тела, участвующие в процессе, и таким образом сделать систему изолированной, что далеко не всегда возможно.

9.3. Значение второго закона термодинамики

Второй закон термодинамики, так же, как и первый закон, является постулатом. Он тоже формулируется на основе обобщения большого количества опытных фактов. *Второй закон термодинамики устанавливает возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов.*

Заметим, что для решения подобных вопросов одного первого закона недостаточно. На его основе можно утверждать о неуничтожимости энергии для тех или иных процессов. Но могут ли эти процессы протекать в определенных условиях, с позиций первого закона сказать нельзя. Если соответствующие процессы осуществляются, то энергия будет переходить из одной формы в другую в эквивалентном количестве и только. Между тем знание направления процессов, в том числе и химических реакций, имеет колоссальное теоретическое и практическое значение. Ведь речь идет о том, как предсказать направление процесса, не прибегая к дополнительному опыту. И не только предсказать, но и определить необходимое изменение условий, позволяющее направить процесс в нужном направлении.

Как уже говорилось выше, процессы в природе могут быть разделены на *самопроизвольные* (положительные, естественные) и *несамопроизвольные* (отрицательные, вынужденные). В ходе самопроизвольного процесса система приближается к такому состоянию, из которого она не может самопроизвольно выйти. Это состояние равновесия. Чтобы вывести систему из этого состояния, необходимо оказать на систему внешние воздействия. Только в таком случае может протекать процесс, удаляющий систему от состояния равновесия. Это процесс *несамопроизвольный*. Наблюдения над различными процессами природы показывают, что *несамопроизвольные процессы не могут протекать в одиночку, они обязательно сопровождаются другими процессами, носящими самопроизвольный характер*.

Самопроизвольные процессы протекают или в изолированной системе, или в неизолированной, сопровождаясь уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты или работы или, наоборот, увеличением внутренней энергии за счет теплоты и работы, полученной из окружающей среды. Несамопроизвольные процессы не могут происходить в изолированной системе, так как для этого они требуют воздействия извне, со стороны окружающей среды. Это воздействие осуществляется передачей системе энергии из окружающей среды в форме теплоты или работы.

Во всех формулировках второго начала термодинамики содержатся указания на невозможность самопроизвольного протекания определенных процессов. Здесь имеется в виду, что эти процессы не являются совершенно невозможными. Они наблюдаются в действительности и даже могут встречаться очень часто, но не могут протекать самопроизвольно, без компенсации. Например, переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому протекает при работе домашних холодильников, но лишь с затратой энергии электрического тока, а не самопроизвольно.

Решение вопроса о направлении самопроизвольных процессов, о возможности таких процессов и пределе их протекания может осуществляться по-разному. Один из используемых для этих целей методов – метод факторов интенсивности.

Самопроизвольные процессы могут протекать в направлении выравнивания определенного фактора интенсивности. Равновесию соответствует одинаковое значение этого фактора интенсивности во всех частях системы. Так, например, диффузия газов протекает в направлении от больших давлений к меньшим и до тех пор, пока давления не сравняются. Электрический ток протекает от участков с более высоким электрическим потенциалом к участкам, потенциал которых ниже. Условием отсутствия электрического тока является постоянство электрического потенциала вдоль всего проводника.

Метод факторов интенсивности является ограниченным. При его использовании для определения направления процессов и равновесия необходимо сравнивать значения какого-либо фактора интенсивности в различных частях системы. Неодинаковость значений этой величины указывает на то, что система является неоднородной. Для однородных систем метод факторов интенсивности неприменим.

Более общим методом, пригодным для определения возможности, направления и предела протекания самопроизвольных процессов, является *метод термодинамических функций*. Он заключается в том, что для каждого конкретного условия существования термодинамической системы подбирается вполне определенная термодинамическая функция так, что ходу самопроизвольного процесса соответствует изменение выбранной функции в сторону

увеличения или уменьшения, а достижению состояния равновесия – ее максимальное либо минимальное значение.

Самопроизвольный процесс может протекать лишь в сторону достижения соответствующей термодинамической функцией экстремального значения; при равновесии системы эта функция принимает свое экстремальное значение.

В изолированной системе подобной функцией является энтропия. Самопроизвольный процесс в изолированной системе может протекать лишь в направлении возрастания энтропии, при достижении энтропией максимального значения наступает равновесие.

Согласно второму началу термодинамики для обратимых процессов теплота выражается через параметры состояния системы в виде уравнения

$$\delta Q = TdS,$$

где S – тепловая координата состояния, называемая *энтропией*. Поскольку энтропия S не относится к экспериментально измеряемым величинам, ее определяют с помощью того же дифференциального уравнения, переписав его в виде

$$dS = \delta Q/T.$$

Существует ряд причин, почему второе начало термодинамики относят к наиболее трудным для изучения законам физики. Первая из них состоит в том, что второе начало необходимо было сначала открыть и сформулировать в виде некоторого суждения (постулата) о свойствах тепловых машин, следствием которого явился вывод о существовании новой функции состояния – энтропии S . В качестве такого постулата выступает, например, утверждение: невозможно построить периодически действующую машину, производящую работу за счет теплоты наименее нагретых тел системы. Однако в этой формулировке нет ни слова об энтропии. В отличие от большинства законов теоретической физики фактическое содержание второго начала термодинамики – введение в обиход науки новой функции состояния S – отделено от исходного постулата достаточно длинной цепью логических построений, а из самого постулата совершенно не очевидно указанное выше утверждение. Невозможность непосредственно измерить энтропию создает дополнительные трудности. Между тем единственным источником сведений об энтропии в термодинамике является вышеприведенное уравнение.

Трудность восприятия энтропии как физического параметра имеет и другую причину. Изменение внутренней энергии макроскопической системы, как и энтропии, может быть только вычислено, но не измерено. Тем не менее трактовка энергии в термодинамике не вызывает каких-либо трудностей потому, что энергия присуща каждой отдельной частице и энергию системы в целом легко воспринимать как некоторую суммарную величину. В отличие от энергии, энтропия выражает свойства статистического набора молекул, но не отдельных частиц. Отдельная частица не обладает энтропией. В этом отношении энтропия S – один из самых сложных параметров теоретической физики.

Повторим теперь тот путь, по которому в физике была введена функция состояния S . Сначала формулируется второй закон термодинамики в форме утверждения, относящегося к свойствам тепловых машин, например в виде формулировки Томсона. Это дает возможность доказать теорему Карно–Клаузиуса о равенстве коэффициентов полезного действия для всех машин, работающих по обратимому циклу Карно, независимо от природы рабочего тела. В свою очередь, отсюда удастся показать, что для цикла Карно при использовании любого рабочего тела выполняется уравнение Клаузиуса $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$. Как математическое следствие это означает, что $\delta Q/T$ обладает свойствами полного дифференциала, т.е. формально имеются все основания допустить, что существует функция состояния S , для которой $\delta Q/T$ служит полным дифференциалом. Таким образом, для любых обратимых процессов δQ может быть определено дифференциальным уравнением $\delta Q = TdS$, которое позволяет отнести S к классу обобщенных координат состояния.

9.4. Вычисление энтропии. Постулат Планка

Уравнения, определяющие энтропию, являются единственными исходными уравнениями для термодинамического расчета изменения энтропии системы:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}.$$

1. Изменение энтропии при поглощении теплоты при постоянных температуре и давлении (или объеме):

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S = \frac{Q_P}{T}, \quad \Delta S = \frac{Q_V}{T}, \quad \Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}},$$

где $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ – изменение энтропии для фазовых переходов.

2. Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) вещества от T_1 до T_2 при постоянном объеме или постоянном давлении:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}; \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}.$$

Надо знать зависимость C от T . Допустим, $C_P = a + bT$:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} b dT = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1).$$

3. Изменение энтропии для различных процессов с идеальным газом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta A}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{VT} dV;$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Если $C_V = \text{const}$, то можно написать

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

В *изотермическом* процессе, учитывая, что $T_1 = T_2 = \text{const}$, $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$, получим

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

В *изохорном* процессе $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1}$.

В *изобарном* процессе $\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_P \ln \frac{V_2}{V_1}$.

4. Изменение энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов, причем давление p и температура T обоих газов одинаковы:

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right).$$

Учитывая, что

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2},$$

где N_i – молярная доля газа в полученной газовой смеси, получим выражение для расчета изменения энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов*:

$$\Delta S = - (n_1 + n_2) R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

Изменение энтропии, рассчитываемое по вышеприведенному уравнению, всегда положительно, так как все $\ln N_i < 0$, поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо. Если при тех же условиях ($p, T = \text{const}$) смешиваются две порции одного и того же газа, то уравнение (*) уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не происходит, и $\Delta S = 0$. Тем не менее формула (*) не содержит никаких индивидуальных параметров газов и поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют **парадоксом Гиббса**.

По вышеприведенным уравнениям невозможно вычислить абсолютное значение энтропии. Такую возможность дает недоказуемое положение, не вытекающее из двух законов термодинамики, сформулированное Планком (1912). **Постулат Планка (третий закон термодинамики)**: энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю: $S_0 = 0$.

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}; \quad S = C_V \ln T + R \ln V + S'_0,$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}; \quad S = C_p \ln T - R \ln p + S_0.$$

Постулат Планка используется для вычисления абсолютных значений энтропий химических соединений – величин, которые имеют большое значение при расчете химических равновесий. Строго говоря, постулат справедлив только для индивидуальных веществ, кристаллы которых идеально построены: в кристаллической решетке все узлы заняты атомами или молекулами, правильно чередующимися и закономерно ориентированными. Такие кристаллы называют **идеальными твердыми телами**. Реальные кристаллы не являются таковыми; идеальное твердое тело – абстракция. Энтропия кристаллической решетки, построенной беспорядочно, больше нуля при $T = 0$. Однако для хорошо образованных кристаллов индивидуальных веществ она невелика. При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к нулю, но и ее производные по всем термодинамическим параметрам:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T \rightarrow 0} = 0, \quad (x = p, V).$$

Это означает, что вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии. Это утверждение называют **тепловой теоремой Нернста**.

Энтропия идеального твердого тела

$$\int_{S_0}^{S_T} dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}; \quad S_T = \int_0^T \frac{C_p^{\text{крист}}}{T} dT.$$

Для расчета величины S_T надо знать зависимость C_p от T , причем определенную до возможно более низких T (до 10 К или, в крайнем случае, до 80 К). Значение C_p при 0 К находят путем экстраполяции или с помощью эмпирических приемов.

Энтропия жидкого вещества

$$S_T = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{крист}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{C_p^{\text{ж}}}{T} dT.$$

Энтропия газа при некоторой T

$$S_T = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{крист}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\text{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p^{\text{г}}}{T} dT.$$

По этой формуле можно вычислить энтропию *реального* газа при температуре T и $p = 1$ атм (если испарение проводилось при нормальной температуре кипения).

Когда вещество в твердом состоянии имеет несколько модификаций, в уравнения добавятся соответствующие члены (нагревание и фазовый переход). В общем случае

$$S_T = \sum \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{пл}}} - R \ln p_s,$$

где первая сумма выражает изменение энтропии в процессе нагревания, вторая сумма – изменение энтропии при фазовых переходах, третье слагаемое – изменение энтропии при расширении (сжатии) насыщенного пара от равновесного давления до 1 атм. Таким образом, для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_p от T для каждой из фаз, а также энтальпии и температуры фазовых переходов. *Интегральные члены уравнения находят графическим интегрированием*: строят кривые $C_p/T = f(T)$ и значение интеграла находят по площади.

Абсолютные значения энтропии, рассчитанные для стандартных условий ($p = 1$ атм, $T = 298$ К), называются *стандартными значениями энтропии* S_{298}^0 .

Для химической реакции изменение энтропии рассчитывают по уравнению

$$\Delta S_{\text{реак}} = \sum (\nu_j S_j^0)_{\text{кон}} - \sum (\nu_i S_i^0)_{\text{нач}},$$

где $\sum (\nu_j S_j^0)_{\text{кон}}$, $\sum (\nu_i S_i^0)_{\text{нач}}$ – суммы абсолютных энтропий конечных и исходных веществ. Зависимость от температуры определяется по уравнению

$$\Delta S_{\text{реак}, T_2} = \Delta S_{\text{реак}, T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

При расчете общего изменения энтропии ΔS сложной изолированной системы (процесс, например, происходит в аппарате, находящемся в контакте с окружающей средой) надо учитывать следующие обстоятельства:

1. Общее изменение энтропии ΔS изолированной системы складывается из двух величин: изменения энтропии в результате происходящего процесса (химической реакции, фазового перехода, перекристаллизации и т.д.) $\Delta S_{\text{пр}}$ и изменения энтропии окружающей среды $\Delta S_{\text{ср}}$, т.е. теплового источника и приемника теплоты: $\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_{\text{ср}}$.

2. При обратимых процессах уменьшение энтропии рабочей части системы, т.е. $\Delta S_{\text{пр}}$, равно увеличению энтропии среды, поэтому $\Delta S = 0$.

3. При необратимых процессах увеличение энтропии среды $\Delta S_{\text{ср}}$ больше уменьшения энтропии рабочей части системы $\Delta S_{\text{пр}}$, поэтому суммарная энтропия $\Delta S > 0$.

4. Величину $\Delta S_{\text{пр}}$ можно вычислить по значениям абсолютных энтропий участников рассматриваемого процесса.

5. Точное вычисление $\Delta S_{\text{ср}}$ не всегда осуществимо вследствие неопределенности приемников и источников тепла.

6. Судить о направлении процесса по величине $\Delta S_{\text{пр}}$ невозможно. О направлении процесса можно судить только по величине ΔS , определяемой по уравнению $\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_{\text{ср}}$.

9.5. Статистический характер второго закона термодинамики

Термодинамический метод неприменим к системам, состоящим из малого числа молекул (единицы, десятки, сотни). Это связано с тем, что в таких системах исчезает различие между теплотой и работой. Одновременно исчезает однозначность направления процесса,

устанавливаемая вторым законом термодинамики. Категорическое утверждение о невозможности одного из направлений процесса заменяется оценкой относительной вероятности обоих противоположных направлений. Для очень малого числа молекул оба направления процесса становятся равноценными. Чисто механическое движение отдельных молекул обратимо и преимущественного направления не имеет.

В отличие от первого закона термодинамики, который является абсолютным, *второй закон термодинамики имеет статистический характер, он справедлив лишь для систем, имеющих большое число частиц*. Ограничения перевода теплоты в работу, которые устанавливаются вторым законом термодинамики, в противоположность неограниченному переводу работы в теплоту, связаны со стремлением системы, содержащей большое число частиц, к молекулярному беспорядку, мерой которого служит энтропия.

Работа характеризуется упорядоченным коллективным движением частиц в одном направлении; теплота связана с хаотическим молекулярным движением. Поэтому выясняется самопроизвольный характер перехода работы в теплоту как перехода молекулярной системы к более вероятному состоянию, которому отвечает большая степень молекулярного беспорядка.

Причиной стремления к равновесию является переход молекулярной системы от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию большего молекулярного беспорядка; при этом возрастает энтропия. Связь между S и вероятностью состояния системы можно установить таким образом: любое термодинамическое макросостояние системы может быть осуществлено различными микросостояниями. Число микросостояний, с помощью которых можно осуществить данное макросостояние системы, называется **термодинамической вероятностью W** .

Число микросостояний можно рассчитать по формуле

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!},$$

где N – общее число молекул, распределенных либо по k отделениям, либо по k уровням, либо по скоростям и т.д.; N_1 – число молекул в 1-м отделении; N_2 – число молекул во 2-м отделении.

Уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана; $k = R / N_A$.

Это соотношение вскрывает статистический характер второго закона термодинамики. Условие возрастания энтропии в изолированной системе не обязательно, а вероятно. Возможны самопроизвольные отрицательные процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии в изолированной системе, например флуктуации плотности (не только возможны, но и повсеместно осуществляются). Значительные отклонения от средних величин в больших системах имеют исчезающе малую вероятность, но в принципе они также возможны.

Установление статистического характера второго закона термодинамики является великой заслугой Больцмана, объяснившего таким образом противоречие между обратимостью механического движения и необратимостью и направленностью реальных физических и химических процессов. Эта направленность является следствием молекулярного строения материального мира. В работах Больцмана, Смолуховского и других ученых показан статистический характер второго закона термодинамики и количественно изучены наблюдаемые отклонения от этого закона. Этими работами окончательно показана несостоятельность антинаучной идеи тепловой смерти Вселенной, высказанной Клаузиусом.

Клаузиус неправильно толковал второй закон термодинамики (одним из творцов которого он был) как абсолютный закон природы. Незаконно распространяя свой постулат на Вселенную, которую он уподоблял изолированной системе, и на неограниченный промежуток времени, Клаузиус дал второму закону термодинамики следующую формулировку: энтропия Вселенной стремится к максимуму.

Из этого положения вытекают два вывода:

1. Через достаточно большой промежуток времени Вселенная приблизится к такому состоянию, что ее энтропия будет близка к максимальной величине; состояние Вселенной будет близко к равновесному и все процессы угаснут – останутся равномерно распределенные в пространстве материя и энергия. Дальнейшая эволюция Вселенной прекратится, наступит «тепловая смерть Вселенной».

2. Так как в настоящее время Вселенная далека от «тепловой смерти», хотя и движется только в направлении к ней, то, следовательно, Вселенная имела начало, она возникла в противоречии со вторым законом термодинамики (имеющим абсолютное значение) в результате какого-то творческого акта, не подчиняющегося законам природы.

Выводы Клаузиуса о тепловой смерти Вселенной незакономерны, так как термодинамические свойства конечной изолированной системы распространялись им на Вселенную, безграничную в пространстве и времени. Работы Больцмана и других ученых, установивших ограниченный статистический характер второго закона термодинамики, показали возможность и необходимость наличия во вселенной любых по величине отклонений от требований второго закона для равновесных систем. Само представление о движении Вселенной (как целого) к равновесию незакономерно.

Вопросы

1. Дайте математическое соотношение между изменением энтропии и теплотой необратимого процесса.

2. Между некоторым исходным состоянием 1 и конечным состоянием 2 осуществляются два перехода. Один из них протекает обратимо, другой необратимо. Известны тепловые эффекты этих процессов: $Q_{\text{обр}}$ и $Q_{\text{необр}}$, причем $Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}$. Каково соотношение между изменением энтропии ΔS в том и другом процессе?

3. К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю? Ответ обоснуйте.

4. Как меняется энтропия вещества при его нагревании? Ответ обоснуйте.

5. В каком соотношении находятся молярные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества – пара, жидкости, твердого тела? Что больше? Поясните ответ.

6. В каком из следующих процессов (изотермическом, адиабатическом, изохорическом, изобарическом) при обратимом их протекании не происходит изменения энтропии системы?

7. Система состоит из трех частей, каждая из которых обладает определенной энтропией: S_1 , S_2 , S_3 . Как можно выразить энтропию системы в целом и почему?

8. При постоянстве каких термодинамических параметров система является изолированной?

9. Напишите математическое выражение второго закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в обратимом и необратимом процессах в изолированной системе.

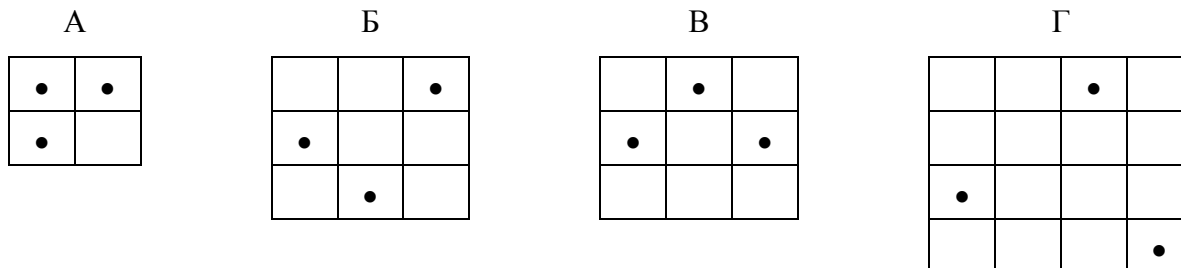
10. В изолированной системе самопроизвольно протекает химическая реакция с образованием некоторого количества конечного продукта. Как изменится энтропия такой системы?

11. Как изменяется энтропия изолированной системы, в которой обратимо кристаллизуется вещество?

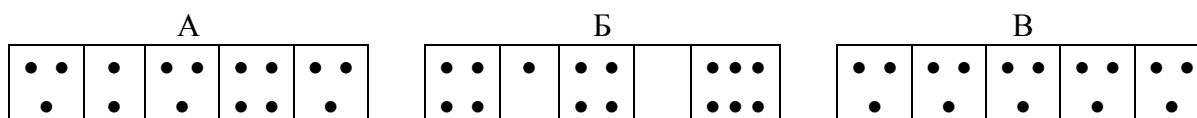
12. Какие данные необходимы для расчета изменения энтропии в процессе превращения 1 моля воды, взятой в виде льда при 0 °С, в пар при 200 °С и давлении 1 атм?

13. При изотермическом расширении 1 моля идеального газа в первом опыте объем увеличился от 1 до 4 л, а во втором опыте – от 500 до 1000 л. Укажите, в каком из опытов изменение энтропии больше.

14. Укажите, в каком из следующих четырех случаев распределения частиц по ячейкам фазового пространства энтропия наибольшая:



15. Укажите, какая из следующих трех систем (каждая система состоит из 15 молекул, распределенных по ячейкам фазового пространства) имеет наибольшую энтропию:



16. Сформулируйте постулат Планка. Какую возможность дает этот постулат?

17. Что такое стандартное значение энтропии?

Задачи

Пример 1. Фазовый переход. Определите изменение энтропии при плавлении 1 моля сурьмы при нормальной температуре плавления 630,5 °С. Теплота плавления составляет 20,0 кДж/моль.

Согласно второму началу термодинамики изменение энтропии при плавлении 1 моля сурьмы:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{20 \cdot 10^3}{630,5 + 273} = 22,136 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Ответ: $\Delta S = 22,136 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$.

Пример 2. Изотермический процесс. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное 38,28 Дж/(моль · К), если 1 моль идеального газа, занимающий в данных условиях 20 л, изотермически расширяется?

При $T = \text{const}$ изменение энтропии:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln V_2 - nR \ln V_1.$$

Если $n = 1$ моль, то

$$\ln V_2 = \frac{\Delta S + nR \ln V_1}{nR} = \frac{38,28 + 8,314 \cdot \ln(20 \cdot 10^{-3})}{8,314} = 0,692,$$

$$V_2 = 1,998 \text{ м}^3.$$

Ответ: $V_2 = 1,998 \text{ м}^3$.

Пример 3. Нагревание при постоянном давлении или объеме. Вычислите изменение энтропии при нагревании 16 кг O_2 от 273 до 373 К: 1) при постоянном объеме; 2) при постоянном давлении. Считайте кислород идеальным газом.

По условию задачи кислород – идеальный двухатомный газ, следовательно, его теплоемкость при постоянном объеме $\frac{5}{2}R$, а при постоянном давлении $\frac{7}{2}R$.

Изменение энтропии при $V = \text{const}$:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{16000}{32} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{373}{273} = 3244 \text{ Дж/К}.$$

Изменение энтропии при $p = \text{const}$:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{16000}{32} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{373}{273} = 4541 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: $\Delta S = 1) 3244 \text{ Дж/К}; 2) 4541 \text{ Дж/К}$.

Пример 4. Нагревание при постоянном давлении или объеме. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 58,82 кг B_2O_3 от 298 до 700 К, если зависимость теплоемкости B_2O_3 от температуры имеет вид

$$C_p = 36,5525 + 106,345 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Если теплоемкость задана уравнением зависимости от температуры, то выражение для расчета изменения энтропии при нагревании имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \frac{58,82 \cdot 10^3}{69,6} \int_{T_1}^{T_2} (36,5525 + 106,345 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} = \\ &= \frac{58,82 \cdot 10^3}{69,6} \left(\int_{298}^{700} 36,5525 \frac{dT}{T} + \int_{298}^{700} 106,345 \cdot 10^{-3} dT \right) = \\ &= \frac{58,82 \cdot 10^3}{69,6} \left(36,5525 \cdot \ln \frac{700}{298} + 106,345 \cdot 10^{-3} \cdot (700 - 298) \right) = \\ &= \frac{62,501 \text{ кДж}}{\text{К}}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S = 62,5$ кДж/К.

Пример 5. Процессы, связанные с изменением двух параметров. Под давлением $1,96 \cdot 10^5$ Па нагревают 2 л аргона (идеальный газ) до тех пор, пока его объем не увеличится до 12 л. Каково изменение энтропии, если начальная температура равна 373 К?

В данной задаче необходимо учесть изменение энтропии двух процессов. Сначала изобарное расширение, а затем нагревание при постоянном объеме.

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

Чтобы выполнить расчет необходимо:

1. Знать конечную температуру процесса. Если $p = \text{const}$, то $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$, отсюда:

$$T_2 = \frac{T_1 \cdot V_2}{V_1} = \frac{373 \cdot 12}{2} = 2238 \text{ К}.$$

2. Знать количество молей газа, участвующих в процессе. Определим количество вещества из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$n = \frac{pV_1}{RT_1} = \frac{1,96 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 373} = 0,126 \text{ моль}.$$

Рассчитываем энтропию процесса, учитывая, что для одноатомного идеального газа, которым является Ar, $C_v = \frac{3}{2}R$:

$$\Delta S = 0,126 \left(8,314 \cdot \ln \frac{12}{2} + \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{2238}{373} \right) = 4,692 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: $\Delta S = 4,692$ Дж/К.

Пример 6. Процессы смешения. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при $T_1 = 353$ К с 10 кг воды при $T_2 = 290$ К. Теплоемкость воды считать постоянной и равной 4,2 Дж/(г·К).

Для решения данной задачи необходимо найти температуру образующейся смеси $T_{\text{см}}$. Теплота, которую отдает более нагретая часть смеси Q_1 , равна теплоте, поглощаемой менее нагретой частью Q_2 :

$$\begin{aligned} -Q_1 &= Q_2; \\ -m_1 C_p (T_{\text{см}} - T_1) &= m_2 C_p (T_{\text{см}} - T_2); \\ m_1 (T_1 - T_{\text{см}}) &= m_2 (T_{\text{см}} - T_2); \\ T_{\text{см}} &= \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{5 \cdot 353 + 10 \cdot 290}{5 + 10} = 311 \text{ К}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{смеш}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 \int_{T_1}^{T_{\text{см}}} C_p dT + m_2 \int_{T_2}^{T_{\text{см}}} C_p dT = 5000 \cdot 4,2 \cdot \ln \frac{311}{353} + 10000 \cdot 4,2 \cdot \ln \frac{311}{290}; \\ \Delta S_{\text{смеш}} &= 276 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S = 276$ Дж/К.

Пример 7. Процессы смешения. Вычислите изменение энтропии при разделении 1 моля воздуха при стандартных условиях на чистые кислород и азот. Принять состав воздуха 21 % (об.) кислорода и 79 % (об.) азота. Считать воздух, азот, кислород идеальными газами.

Изменение энтропии при разделении и изменение энтропии при смешивании равны по значению, но обратны по знаку:

$$\Delta S_{\text{разд}} = -\Delta S_{\text{смеш}}.$$

Для расчета изменения энтропии необходимо учесть ΔS каждого компонента смеси:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{смеш}} &= \Delta S_{\text{O}_2} + \Delta S_{\text{N}_2} = n_{\text{O}_2} R \ln \frac{V_{\text{общ}}}{V_1} + n_{\text{N}_2} R \ln \frac{V_{\text{общ}}}{V_2} = \\ &= 0,21 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{0,21 + 0,79}{0,21} + 0,79 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{0,21 + 0,79}{0,79} = 4,273 \text{ Дж/К}; \\ \Delta S_{\text{разд}} &= -4,273 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S = -4,273 \text{ Дж/К}$.

Пример 8. Сложные процессы, включающие фазовый переход. Определите изменение энтропии, если 100 г воды, взятой при 273 К, превращается в пар при 390 К (давление – стандартное). Удельная теплота испарения воды при 373 К равна 2263,8 кДж/кг; удельная теплоемкость жидкой воды $c_p^{\text{ж}} = 4,2 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$, удельная теплоемкость пара $c_p^{\text{г}} = 2,0 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$.

При расчете энтропии сложных процессов, включающих фазовый переход, необходимо учитывать изменение энтропии каждой стадии:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\text{нагр. ж}} + \Delta S_{\text{испар}} + \Delta S_{\text{нагр. пар}} = m \left(c_p^{\text{ж}} \ln \frac{T_{\text{кип}}}{T_1} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + c_p^{\text{пар}} \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип}}} \right) = \\ &= 0,1 \left(4,2 \cdot \ln \frac{373}{273} + \frac{2263,8}{373} + 2,0 \cdot \ln \frac{390}{373} \right) = 0,747 \text{ кДж/К}.\end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S = 0,747 \text{ кДж/К}$.

Пример 9. Расчет абсолютного значения энтропии. Молярная теплоемкость газообразного метана выражается уравнением

$$C_p = 17,518 + 60,69 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Стандартная энтропия метана при 298 К равна 167,73 Дж/(моль · К). Определите энтропию 1 л метана при 800 К и $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 л – объем метана при 800 К).

Для 1 моля метана:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{298}^{800} C_p \frac{dT}{T}; \\ S_{800}^0 - S_{298}^0 &= \int_{298}^{800} C_p \frac{dT}{T}; \\ S_{800}^0 &= S_{298}^0 + \int_{298}^{800} C_p \frac{dT}{T} = 167,73 + 17,518 \cdot \ln \frac{800}{298} + 60,69 \cdot 10^{-3} \cdot (800 - 298); \\ S_{800}^0 &= 215,504 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.\end{aligned}$$

Так как по условию задачи дан 1 л метана при 800 К и $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, рассчитаем количество вещества:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,01 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 800} = 0,015 \text{ моль}.$$

Тогда

$$S_{800}^0 = 0,015 \cdot 215,504 = 3,272 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: $S_{800}^0 = 3,272 \text{ Дж/К}$.

Пример 10. Расчет энтропии химических реакций. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$:

а) при 25 °С

$$\begin{aligned}\Delta S_{r,298}^0 &= \nu \sum \Delta S_{298, \text{прод}}^0 - \mu \sum \Delta S_{298, \text{исх.в-в}}^0 = \\ &= 188,72 - \left(130,52 + \frac{1}{2} \cdot 205,04 \right) = -44,32 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)};\end{aligned}$$

б) при 300 °С

$$\Delta S_{r,573} = \Delta S_{r,298}^0 + \int_{298}^{573} \Delta C_p \frac{dT}{T} = -44,32 + \left(33,61 - 28,83 - \frac{1}{2} \cdot 29,37 \right) \cdot \ln \frac{573}{298};$$

$$\Delta S_{r,573} = -50,79 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Ответ: $\Delta S_{298}^0 = -44,32 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$; $\Delta S_{573}^0 = -50,54 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$.

Процессы фазового перехода

9.18. Вычислите изменение энтропии (в Дж/(К·моль)) для процесса парообразования 1 моля хлористого этила при 12,3 °С, если при данной температуре теплота конденсации составляет –90,0 кал/г.

9.19. Определите изменение энтропии в процессе перехода 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 –96,4 и –91,0 кДж/моль.

9.20. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 10 кг бромбензола при $T_{\text{нтк}} = 429,8$ К, если его теплота парообразования при этой температуре равна 241,9 кДж/кг.

9.21. Найдите изменение энтропии в процессе конденсации 1 моля переохлажденного водяного пара при 1 атм и 25 °С, если давление насыщенного пара воды при 298 К составляет 3166,3 Па; теплота парообразования воды при 298 и 373 К равна 2440,1 и 2254,8 Дж/г соответственно; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{г.}) = 33,58$ Дж/(К·моль), $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}) = 75,40$ Дж/(К·моль). В условиях приведены данные для двух способов решения этой задачи!

Изотермические процессы

9.22. Рассчитайте изменение энтропии при изотермическом сжатии 14 г СО в идеальном газообразном состоянии от 1 до 10 атм при 1000 К.

9.23. В результате процесса расширения 20 кг гелия при 298 К объем газа увеличился в 1000 раз. Рассчитайте изменение энтропии, считая гелий идеальным газом.

9.24. Насколько изменится энтропия в процессе изотермического расширения 10 г криптона от объема 50 л до объема 200 л? Считайте криптон идеальным газом.

9.25. Найдите изменение энтропии в процессе обратимого изотермического сжатия: 1) 1 моль O_2 от 0,001 до 0,1 атм; 2) 1 моль CH_4 от 0,1 до 1 атм. Газы в обоих случаях считайте идеальными. Объясните полученный результат.

9.26. Насколько изменится энтропия в результате изотермического изменения состояния 10 г криптона, если $V_1 = 50$ л, $p_1 = 1$ атм и $V_2 = 200$ л? Криптон считайте идеальным газом.

6.27. В ходе некоторого процесса система получила 1,5 кДж теплоты при 350 К, при этом энтропия системы возросла на 5,51 Дж/К. Можно ли считать этот процесс термодинамически обратимым? Ответ обоснуйте.

Процессы нагревания (охлаждения) при постоянном давлении или объеме

9.28. При изобарическом нагревании 6 молей одноатомного идеального газа температура повысилась от T_1 до T_2 . В другом случае при изохорическом нагревании 10 молей одноатомного газа температура повысилась также от T_1 до T_2 . Укажите, в каком из этих процессов изменение энтропии больше.

9.29. Один моль аммиака (идеальный газ), взятый при 0 °С и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до удвоения объема. Рассчитайте изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии в этом процессе, если теплоемкость аммиака зависит от температуры следующим образом:

$$C_p = 26,13 + 3,18 \cdot 10^{-2} T \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.30. Пользуясь данными справочника о зависимости теплоемкости азота от температуры, рассчитайте изменение энтропии при изобарном нагревании 1 моля азота от 300 до 600 К.

9.31. Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 кмоль CdS от -100 до 0 °C при постоянном стандартном давлении, если зависимость теплоемкости от T выражается уравнением

$$C^o_P = 54,0 + 0,0038 T \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

9.32. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моля твердого магния от 300 до 800 K (давление стандартное), если

$$C^o_P (\text{тв}) = 22,3 + 10,64 \cdot 10^{-3} T - 0,42 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}.$$

9.33. 14 кг азота при 273 K нагревают при постоянном объеме до тех пор, пока его температура не станет равной 373 K. Считая азот идеальным газом, рассчитайте изменение энтропии в этом процессе. Зависимость теплоемкости азота от температуры выражается уравнением

$$C^o_V = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

9.34. Рассчитайте изменение энтропии при изобарном нагревании ($p = 1$ атм) 1 моля воды от 50 до 150 °C. Воспользуйтесь справочными данными.

9.35. Найдите изменение энтропии при обратимом нагревании 1 моля бромида калия от 298 до 500 K, если в указанном интервале температур

$$C^o_P (\text{KBr, тв.}) = 48,37 + 13,89 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}.$$

9.36. Найдите $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ для хлористого кобальта при 500 K, если его молярная теплоемкость выражается уравнением

$$C^o_P = 60,29 + 61,09 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}.$$

9.37. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 г NiS от 20 до 80 °C, если средняя теплоемкость его в указанном температурном интервале равна $47,40$ Дж/(K·моль).

9.38. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моля CdS от -100 до 0 °C. Воспользуйтесь справочными данными.

9.39. Пользуясь справочными данными, найдите изменение энтропии при нагревании 1 моля CdCl₂ от 298 до 800 K.

9.40. Определите разность энтропий 1 г воды при 0 и 100 °C (давление стандартное), считая теплоемкость воды постоянной и равной $4,19$ Дж/(г·K).

9.41. Определите изменение энтропии при нагревании 1 кг железа (давление стандартное) от 100 до 150 °C, если изобарная теплоемкость железа в указанном интервале температур составляет $0,486$ Дж/(г·K).

Процессы, связанные с изменением двух параметров

9.42. Определите изменение энтропии, если $11,2$ л азота нагреваются от 0 до 50 °C с одновременным уменьшением давления от $1,013 \cdot 10^5$ до $1,013 \cdot 10^3$ Па. Теплоемкость азота равна $29,29$ Дж/(моль·K). Считайте азот идеальным газом.

9.43. Каково изменение энтропии в системе, если 2 л аргона при 100 °C и 1962 гПа нагреваются, причем объем увеличивается до 8 л, а давление – до $12,16 \cdot 10^5$ Па? Считайте аргон идеальным газом.

9.44. Найдите изменение энтропии при переходе 1 моля азота (идеальный газ) от объема 20 л при давлении 1 бар к объему 5 л при давлении 4 бар.

9.45. Определите изменение энтропии для 1 кг воздуха (молекулярная масса 29) при нагревании его от -50 до $+50$ °C, при этом происходит изменение давления от 10^6 до 10^5 Па. Теплоемкость воздуха $1,005$ Дж/(г·K).

9.46. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 78 л ацетилена (идеальный газ) от 18 до 108 °С и одновременном уменьшении давления от 1 до 0,1 атм. Коэффициент Пуассона для ацетилена равен 1,26.

9.47. Определите изменение энтропии, если 10 л аргона охлаждаются от 100 до 50 °С с одновременным увеличением давления от $1,013 \cdot 10^3$ до $1,013 \cdot 10^5$ Па. Изобарная теплоемкость аргона равна 0,523 Дж/(г·К). Считайте аргон идеальным газом.

9.48. При охлаждении 12 л кислорода от 200 до –40 °С одновременно повышается давление от 10^5 до $6 \cdot 10^6$ Па. Рассчитайте изменение энтропии, если стандартная изобарная теплоемкость кислорода равна 29,2 Дж/(моль·К). Считать кислород идеальным газом.

9.49. При охлаждении 42 г азота от 150 до 20 °С давление повышается от $5 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^6$ Па. Определите изменение энтропии в этом процессе, если изобарная теплоемкость азота равна 1,039 Дж/(г·К).

9.50. Найдите изменение энтропии в следующем двустадийном процессе с участием 1 моля одноатомного идеального газа: изохорное повышение давления 1 л газа от 1 до 2 атм, а затем изобарное расширение до объема 3 л.

9.51. Найдите изменение энтропии в следующем двустадийном процессе с участием 1 моля метана (идеальный газ): изотермическое расширение при 273 К от 5 до 10 л, а затем изохорное повышение давления в 3 раза.

9.52. Найдите изменение энтропии в следующем двустадийном процессе с участием 1 моля двухатомного идеального газа: изобарное расширение при 2 атм от 10 до 20 л, а затем изохорное повышение давления в 2 раза.

9.53. Вычислите изменение энтропии при охлаждении 12 г O_2 (идеальный газ) от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от $1,01 \cdot 10^5$ до $60,6 \cdot 10^5$ Па, если $C_p^\circ(O_2) = 32,9$ Дж/(моль·К).

9.54. Один моль диформетана (идеальный газ), взятый при 0 °С и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до утроения объема. Рассчитайте изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии в этом процессе, если теплоемкость диформетана зависит от температуры следующим образом:

$$C_p = 20,26 + 7,59 \cdot 10^{-2} T \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.55. Найдите изменение энтропии при смешении содержимого двух сосудов, в одном из которых находится 0,5 моля жидкого бензола в равновесии с 0,5 молями твердого бензола, а в другом – 0,8 моля воды и 0,2 моля льда. Сосуды заключены в адиабатную оболочку. Необходимые для расчета данные приведены в таблице.

Вещество	$t_{пл}$, °С	$C_{p, ж}$, Дж/(К·моль)	$C_{p, тв}$, Дж/(К·моль)	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль
C_6H_6	5,5	–	122,80	9,916
H_2O	0	75,44	–	6,008

9.56. Смешаны 2 л гелия и 2 л аргона (идеальные газы) при 300 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па. После изотермического смешения полученная газовая смесь нагрета до 600 К при постоянном объеме. Вычислите общее изменение энтропии, считая, что $C_v = 12,6$ Дж/(моль·К) и не зависит от температуры.

Процессы смешения

9.57. Найдите изменение энтропии при смешении 9 м³ водорода и 1 м³ СО при 27 °С и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Газы считайте идеальными.

9.58. Вычислите изменение энтропии при смешении 1 л водорода с 0,5 л метана, если исходные газы и образующаяся смесь газов находятся при 25 °С и $0,912 \cdot 10^5$ Па. Считайте, что газы находятся в идеальном состоянии.

9.59. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м³ воздуха из азота и кислорода (20 об. %) при стандартных условиях. Считайте воздух, азот, кислород идеальными газами.

9.60. Вычислите изменение энтропии при взаимной диффузии 28 кг азота и 32 кг кислорода. Газы находятся в сосудах одинаковой вместимости 3 м³ при одинаковой температуре и давлении. Считайте азот и кислород идеальными газами.

9.61. Один моль гелия при 100 °С и 1 атм смешивают с 0,5 молями неона при 0 °С и 1 атм. Определите изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм. Считайте гелий и неон идеальными газами.

9.62. Рассчитайте изменение энтропии в процессе образования 1 моля воздуха при смешении азота и кислорода при 298 К и 1 атм. Воздух состоит из 80 % (об.) азота и 20 % (об.) кислорода. Воздух считайте идеальным газом.

9.63. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 1 моля азота ($V = 1$ л) и 2 молей кислорода ($V = 2$ л). Исходные температуры и давления обоих газов одинаковы, конечное давление смеси равно исходному давлению газов.

9.64. Смешали 1 моль аргона, взятого при $T_1 = 293$ К, с 2 молями азота, взятого при $T_2 = 323$ К. Исходные давления компонентов и конечное давление смеси одинаковы. Вычислите энтропию смешения, если изобарные теплоемкости аргона и азота равны 20,8 и 29,4 Дж/(К·моль) соответственно. Газы считать идеальными.

9.65. Найдите изменение энтропии при изотермическом смешении 1 моля азота с 1 молем кислорода, взятом при том же давлении. Принять, что оба газа подчиняются уравнению состояния идеальных газов.

9.66. В двух колбах при одинаковой температуре содержится по 1 молю азота при давлениях 0,1 и 10 бар. Найдите изменение энтропии в результате смешения газов при той же температуре.

9.67. Найдите изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении 1 моля азота и 2 молей водорода (идеальные газы). Рассчитайте изменение энтропии при смешивании двух азотоводородных смесей с мольным отношением 1:2 и 2:1, причем берется 1 моль первой и 2 моля второй смеси.

9.68. Найдите изменение энтропии в результате смешения в изолированном сосуде 0,1 моля гелия (1 бар, 300 К) и 0,1 моля СО (0,5 бар, 500 К). Газы считайте идеальными.

9.69. Газовая смесь содержит кислород (21 % по объему) и азот (79 % по объему). Найдите изменение энтропии при разделении 1 м³ смеси на чистые газы при стандартных условиях.

6.70. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 0,1 л кислорода с 0,4 л азота (идеальные газы), взятых при одинаковой температуре 280 К и одинаковом давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па.

6.71. Определите изменение энтропии при смешении 1 моля аргона, взятого при $T_1 = 293$ К и $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па, с 2 молями азота, находящегося при $T_2 = 323$ К и $p_2 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па; давление смеси $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па. Принять, что газы находятся в идеальном состоянии, а их теплоемкости постоянны и равны $C_V(\text{N}_2) = 20,935$ Дж/(моль·К), $C_V(\text{Ar}) = 12,561$ Дж/(моль·К).

9.72. Найдите изменение энтропии в процессе смешения 2,3 г этилового спирта при +70 °С и 5,75 г этилового спирта при -110 °С. Теплоемкость спирта считайте постоянной и

равной 111,4 Дж/(моль·К). Примите, что изменение объема в процессе смешения равно нулю.

9.73. В термически изолированном сосуде смешали 5 кг воды с $T_1 = 303$ К и 1 кг снега с $T_2 = 263$ К. Определите изменение энтропии, если теплота плавления снега 334,6 кДж/кг, теплоемкость снега 2,024 кДж/(кг·К), а теплоемкость воды 4,2 кДж/(кг·К).

9.74. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, взятого при 0 °С, к 200 г воды (90 °С) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна 6,0 кДж/моль, теплоемкость воды принять равной 4,184 Дж/(г·К).

9.75. В сосуд, содержащий 1 л воды при 20 °С, погружена железная пластинка массой 10 г, нагретая до 200 °С. Чему равно изменение энтропии, если C_p (Fe, тв) = 25,52 Дж/(моль·К), C_p (H₂O, ж) = 77,82 Дж/(моль·К)?

9.76. В воду, находящуюся при 60 °С, бросили кусок железа, нагретый до 200 °С. Рассчитайте изменение энтропии, если масса воды 250 г, железа 80 г, удельные теплоемкости воды и железа 4,168 и 0,46 Дж/(г·К) соответственно.

9.77. Средние изобарные теплоемкости серебра и графита равны соответственно 26,0 и 13,0 Дж/(моль·К). 2 моля серебра нагреты до 550 К, а 3 моля графита – до 850 К. Определите изменение энтропии при обратимом теплообмене этих веществ.

Сложные процессы, включающие фазовый переход

9.78. Рассчитайте изменение энтропии при переходе 2 молей метанола из жидкого состояния при 25 °С в пар при 100 °С (давление – стандартное), если для метанола $T_{\text{кип}} = 64,7$ °С, теплота испарения 1100,4 Дж/г, C_p (ж) = 81,56 Дж/(К·моль),

$$C_p \text{ (г)} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.79. Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 моля брома от твердого состояния при температуре плавления $-7,32$ °С до парообразного состояния при температуре кипения 61,55 °С (давление стандартное), если теплота плавления 67,72 Дж/г, теплота испарения 182,8 Дж/г, C_p (ж) = 0,4477 Дж/(К·г).

9.80. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моля NaCl от 20 до 850 °С, если температура плавления 800 °С, теплота плавления 31,0 кДж/моль,

$$C_p \text{ (тв)} = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К·моль)},$$

$$C_p \text{ (ж)} = 66,53 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.81. 1 моль твердого ацетона, взятого при температуре плавления ($-94,6$ °С), последовательно претерпевает следующие изменения:

- превращается в жидкость при температуре плавления,
- изобарически нагревается до температуры кипения (56,5 °С),
- превращается в газообразное состояние при температуре кипения,
- полученный газ изотермически расширяется в 10 раз.

Какой или какие из этих этапов суммарного процесса характеризуются наибольшим изменением энтропии? Воспользуйтесь справочными данными. Газ считайте идеальным.

9.82. Рассчитайте изменение энтропии при переходе 1 моля толуола из жидкого состояния при 25 °С в пар при 150 °С (давление – стандартное), если для толуола $T_{\text{кип}} = 110,6$ °С, теплота испарения 347,3 Дж/г, C_p (ж) = 166,0 Дж/(К·моль),

$$C_p \text{ (г)} = -33,88 + 557 \cdot 10^{-3} T - 342,4 \cdot 10^{-6} T^2 + 79,87 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.83. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25 °С до $T_{\text{нтк}}$ и полном испарении жидкости (давление стандартное). Примите, что теплоемкость воды равна $C_p = C_v = 75,3$ Дж/(моль·К) и не зависит от температу-

ры, а теплота испарения воды при постоянном давлении равна 2260 Дж/г. Водяной пар считайте идеальным газом.

9.84. Определите изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T_1 = 293$ К, в пар при $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Па и $T_2 = 373$ К. Принять, что $c_p^o(\text{ж}) = c_v^o(\text{ж}) = 4,187$ кДж/(кг·К). Удельная теплота испарения воды равна 2260,98 кДж/кг. Считайте пар идеальным газом.

9.85. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 1 моля хлорида натрия от 25 °С до $T_{\text{пл}}$ 800 °С с последующим плавлением, если удельная теплота плавления равна 516,7 Дж/г, а зависимость теплоемкости от T имеет вид

$$C_p^o(\text{тв}) = 45,96 + 16,32 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль·К)}.$$

9.86. В каком из перечисленных ниже четырех обратимых процессов изменение энтропии будет максимальным (газы находятся в идеальном состоянии):

- а) изохорическое нагревание трехатомного газа (нелинейная молекула) от 300 до 400 К;
- б) изотермическое расширение двухатомного газа от 300 до 400 м³;
- в) изобарическое нагревание двухатомного газа от 300 до 400 К;
- г) изохорическое нагревание двухатомного газа от 300 до 400 К?

9.87. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г бензола от 25 °С до $T_{\text{нтк}} = 80,1$ °С и полном испарении жидкости (давление стандартное). Примите, что теплоемкость бензола равна $C_p^o = C_v^o = 136,1$ Дж/(моль·К) и не зависит от температуры, а теплота испарения бензола при постоянном давлении равна 395 Дж/г. Пары бензола считать идеальным газом, объемом жидкости пренебречь.

9.88. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моля кадмия от 25 до 727 °С, если температура плавления кадмия равна 321 °С, а теплота его плавления составляет 6109 Дж/моль,

$$\begin{aligned} C_p^o(\text{Cd}_{\text{тв}}) &= 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К·моль)}, \\ C_p^o(\text{Cd}_{\text{ж}}) &= 29,83 \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

9.89. Рассчитайте изменение энтропии при переходе 1 моля ацетона из жидкого состояния при 25 °С в пар при 100 °С (давление – стандартное), если для ацетона $T_{\text{кип}} = 56$ °С, теплота испарения 514,6 Дж/г, $C_p^o(\text{ж}) = 125,0$ Дж/(К·моль),

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

9.90. Найдите изменение энтропии при нагревании 0,7 моля моноклинной серы от 25 до 200 °С при стандартном давлении, если температура плавления 119 °С, теплота плавления 45,2 Дж/г,

$$\begin{aligned} C_p^o(\text{ж}) &= 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К·моль)}, \\ C_p^o(\text{тв}) &= 23,64 \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

9.91. Рассчитайте изменение энтропии этанола при переходе из жидкого состояния при 25 °С и 1 атм в пар при $T_{\text{нтк}} = 78$ °С и давлении $0,0507 \cdot 10^5$ Па, если $\Delta H_{\text{исп}}^o = 40,79$ кДж/моль, а зависимость молярной теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_p^o(\text{ж}) = 2,257 + 7,104 \cdot 10^{-3} t \text{ Дж/(град·г)}.$$

9.92. Рассчитайте изменение энтропии при переходе 1 моля этанола из жидкого состояния при 25 °С в пар при 100 °С (давление – стандартное), если для этанола $T_{\text{кип}} = 78,3$ °С, теплота испарения 863,6 Дж/г,

$$\begin{aligned} C_p^o(\text{ж}) &= 111,4 \text{ Дж/(К·моль)}, \\ C_p^o(\text{г}) &= 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3} T - 108,6 \cdot 10^{-6} T^2 + 21,9 \cdot 10^{-9} T^3 \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

9.93. Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 моля твердого брома от температуры плавления –7,32 до 100 °С, если для брома теплота плавления 67,78 Дж/г, теплота испарения 188,5 Дж/г, $T_{\text{кип}} = 59$ °С,

$$C_p^{\circ}(\text{ж}) = 75,71 \text{ Дж/(К·моль)},$$

$$C_p^{\circ}(\text{г}) = 37,20 + 0,71 \cdot 10^{-3} T - 1,19 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.94. Вычислите суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моля воды (в виде льда) от температуры плавления до полного испарения при $T_{\text{нтк}}$, давление стандартное. Теплота плавления льда 335,2 Дж/г, теплота парообразования воды 2260 Дж/г, изобарная теплоемкость жидкой воды 4,188 Дж/(г·К).

9.95. Вычислите изменение энтропии в процессе затвердевания 1 моля переохлажденного бензола при 268 К, если при нормальной температуре плавления 278 К теплота плавления составляет 9956 Дж/моль; $C_p(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ж}) = 127,3 \text{ Дж/(К·моль)}$; $C_p(\text{C}_6\text{H}_6, \text{тв}) = 123,6 \text{ Дж/(К·моль)}$; $p = \text{const} = 1 \text{ атм}$.

9.96. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моля кадмия от 25 до 727 °С, если $T_{\text{пл}} = 321 \text{ °С}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 6,11 \text{ кДж/моль}$, $C_p^{\circ}(\text{Cd, ж.}) = 29,832 \text{ Дж/(К·моль)}$; $C_p^{\circ}(\text{Cd, тв.}) = 22,845 + 10,318 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(К·моль)}$.

9.97. Вычислите суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моля нафталина C_{10}H_8 от 0 °С до температуры плавления 80,4 °С с последующим плавлением; давление стандартное. Теплота плавления нафталина 149,6 Дж/г, средняя изобарная теплоемкость кристаллического нафталина 1,315 Дж/(г·К).

9.98. Вычислите суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моля кристаллического бензола от температуры плавления 5,49 °С до температуры кипения 80,2 °С с последующим полным испарением; давление стандартное. Теплота плавления бензола 126,54 Дж/г, теплота парообразования 396 Дж/г, средняя изобарная теплоемкость жидкого бензола 1,94 Дж/(г·К).

9.99. Найдите изменение энтропии при переходе 1 моля тетрабромида углерода из твердого состояния (α -модификация) при 298 К в газообразное при 600 К. Необходимые для расчета данные приведены в таблице.

Температура и теплота фазового перехода			Состояние СВг ₄	Зависимость теплоемкости от температуры, $C_p = a + bT + c/T^2 \text{ Дж/(К·моль)}$		
Переход	$t, \text{ °С}$	$\Delta H^{\circ}, \text{ кДж/моль}$		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$\alpha \rightarrow \beta$	47	5,98	тв. α	132,63	—	—
Плавление	90	3,97	тв. β	138,07	—	—
Испарение	190	44,35	жидк.	153,55	—	—
			газ	104,73	2,51	-12,68

6.100. Найдите изменение энтропии при изотермическом ($T = T_{\text{нтк}} = 353,2 \text{ К}$) сжатии паров бензола от $p_1 = 4,0532 \cdot 10^4 \text{ Па}$ до $p_2 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ с последующими конденсацией и охлаждением жидкого бензола до $T_2 = 333,2 \text{ К}$, если $\Delta H^{\circ}_{\text{исп}} = 30,878 \text{ кДж/моль}$ и $C_p^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ж}) = 1,80 \text{ Дж/(г·К)}$. Пары бензола считать идеальным газом.

6.101. Определите изменение энтропии в процессе сжижения 1 моля метана при постоянном стандартном давлении, если начальная температура 298 К, а конечная – 111,8 К (температура испарения метана при $p = 1 \text{ атм}$). Молярная теплота испарения метана равна 8234 Дж/моль, молярная теплоемкость газообразного метана $C_p^{\circ} = 35,79 \text{ Дж/(моль·К)}$. Вычислите также работу процесса изобарного сжатия метана в условиях задачи (объемом жидкого метана можно пренебречь).

Расчет абсолютного значения энтропии

9.102. Рассчитайте молярную энтропию СО при 200 °С и $50,67 \cdot 10^5$ Па, если стандартное значение энтропии равно 197,9 Дж/(К·моль), а зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением

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

9.103. Рассчитайте молярную энтропию неона (идеальный газ) при 500 К, если при 298 К и том же объеме энтропия неона равна 146,2 Дж/(моль·К).

9.104. Пользуясь справочными данными, найдите абсолютную энтропию 1 моля жидкой воды при 1 °С и давлении 1 атм. Теплоемкость воды в интервале 0–25 °С считайте постоянной.

9.105. Пользуясь справочными данными, рассчитайте абсолютную энтропию 1 моля воды при 200 °С и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Теплоемкости жидкой и газообразной воды примите равными соответственно 75,3 и 33,5 Дж/(моль·К). Удельная теплота испарения воды 2260,98 Дж/г.

9.106. Воспользовавшись справочными данными, вычислите абсолютную энтропию 1 моля хлорида серебра при 870 К.

9.107. Пользуясь справочными данными, рассчитайте абсолютное значение энтропии 1 моля СО при 200 °С и давлении 10 бар.

9.108. Считая СО идеальным газом, найдите его молярную энтропию при 200 °С и 50 атм, если его абсолютная энтропия равна 197,55 Дж/(К·моль), а зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C^o_P = 28,4 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.109. Пользуясь справочными данными, рассчитайте энтропию этанола в парах при $T_{\text{нтк}} = 351$ К и $5,05 \cdot 10^3$ Па, если $\Delta H^o_{\text{исп}} = 40,95$ кДж/моль, а зависимость молярной теплоемкости жидкого этанола от температуры выражается уравнением

$$C^o_P = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3} T - 108,6 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

9.110. Энтропия жидкого этанола при 25 °С и $p = 78,7$ гПа равна 160,7 Дж/(К·моль), теплота испарения этанола при данных давлении и температуре 42,635 кДж/моль. Вычислите энтропию паров этанола при стандартных условиях.

9.111. 1. Абсолютная энтропия золота при 25 °С равна $S^o_{298} = 47,40$ Дж/(К·моль). При нагревании до 484 °С энтропия золота увеличивается в 1,5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его абсолютная энтропия была в 2 раза меньше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

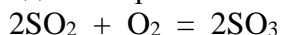
2. Абсолютная энтропия алмаза при 25 °С равна $S^o_{298} = 2,38$ Дж/(К·моль). При нагревании до 167 °С энтропия алмаза увеличивается в 2 раза. До какой температуры надо нагреть алмаз, чтобы его абсолютная энтропия была в 3 раза больше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

Расчет энтропии химических реакций

9.112. Пользуясь справочными данными, определите стандартное изменение энтропии при 298 К для следующих реакций:

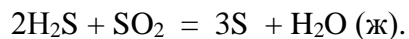
- 1) $\text{MgO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + \text{Mg}$;
- 2) $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$;
- 3) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$;
- 4) $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$.

9.113. С помощью справочных данных рассчитайте величину ΔS^o для реакции



при 298 К и сделайте вывод о направлении самопроизвольного протекания реакции в этих условиях.

9.114. Воспользовавшись справочными данными, вычислите стандартное изменение энтропии для реакции



9.115. Рассчитайте изменение энтропии реакции диссоциации Cl_2 при стандартном давлении и 700 К. Воспользуйтесь справочными данными.

9.116. Рассчитайте изменение энтропии реакции ионизации одноатомного газообразного калия при стандартном давлении и 1000 °С. Воспользуйтесь справочными данными.

9.117. Для реакции $2\text{H}_2 + \text{S}_{2\text{газ}} = 2\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$ дано:

$$\Delta G^{\circ}_T = 168\,350 + 30,35 T \cdot \lg T - 5,07 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ Дж}.$$

Вычислите из этих данных ΔS°_{298} и сопоставьте с данными справочника.

10. Изохорный и изобарный потенциалы. Характеристические функции. Уравнения максимальной работы

Энтропия – критерий оценки направления процесса (самопроизвольного протекания процесса) и достижения равновесия в изолированных системах. Для разбора изотермических процессов мы должны применять другие критерии.

10.1. Изохорный потенциал

$$\delta Q = dU + \delta A \leq TdS; \quad \delta A \leq TdS - dU.$$

Пусть $T = \text{const}$:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1), \quad A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

$$U - TS = F, \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Функция F носит названия *энергия Гельмгольца, изохорно-изотермический потенциал, изохорный потенциал, свободная энергия*; это *функция состояния системы*, так как U, T, S – тоже функции состояния.

$$A \leq F_1 - F_2; \quad A \leq -\Delta F.$$

В равновесных процессах $A = -\Delta F$ (равна убыли F) \Rightarrow **работа равновесного процесса (максимальная работа) не зависит от пути, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.**

$$U = F + TS,$$

и внутреннюю энергию U можно рассматривать как состоящую из двух частей – свободной энергии F и *связанной энергии* TS ; лишь часть внутренней энергии (свободная энергия F , которую система отдает вовне при $T = \text{const}$) может превратиться в работу. Другая часть внутренней энергии – связанная энергия – при изменении системы при $T = \text{const}$ не дает работы, а переходит только в теплоту:

$$TS = K; \quad dK = TdS + SdT; \quad SdT = 0.$$

$$dK = TdS; \quad \Delta K = T\Delta S = Q.$$

Для процессов, протекающих с изменением температуры ($T \neq \text{const}$), деление внутренней энергии на свободную и связанную не может быть проведено, и сами термины не имеют общего значения.

Изохорный потенциал есть функция V и T :

1. Равновесные процессы: $F = U - TS$,

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad dU = TdS - \delta A,$$

$$dF = TdS - \delta A - TdS - SdT.$$

$$dF = -p dV - SdT, \quad F = F(V, T)$$

– это полный дифференциал функции от V, T .

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,$$

где p – мера убыли F с ростом V при $T = \text{const}$; S – мера убыли F с ростом T при $V = \text{const}$.

2. Неравновесные процессы:

$$dU \leq TdS - \delta A, \quad dF \leq TdS - p dV - TdS - SdT.$$

$$dF \leq -p dV - SdT.$$

Если $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ и отсутствуют другие виды работы:

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

то есть **изохорный потенциал системы, находящейся при $V, T = \text{const}$, не изменяется при равновесных процессах и убывает при неравновесных процессах.** Иначе: изохорный потенциал системы, находящейся при $V, T = \text{const}$, стремится уменьшиться в естественных (самопроизвольных) процессах; когда он достигнет минимального значения, система приходит в равновесие.

$(\partial F)_{V,T} < 0$ – критерий направления процесса в системе, находящейся при $T, V = \text{const}$;
 $(\partial F)_{V,T} = 0, (\partial^2 F)_{V,T} > 0$ – критерий равновесия.

Все вышесказанное справедливо, если нет других видов работы, кроме работы расширения.

10.2. Изобарный потенциал

Желая учесть в общей форме другие виды работы, кроме работы расширения, представим элементарную работу как сумму работы расширения и других видов работы:

$$\delta A = p dV + \delta A',$$

где A' – полезная работа; $\delta A'$ – элементарная полезная работа.

$$\delta Q = dU + p dV + \delta A' \leq T dS.$$

В общем случае (с учетом и равновесных, и неравновесных процессов):

$$\delta A' \leq T dS - p dV - dU.$$

Пусть $T = \text{const}, p = \text{const}$:

$$A' \leq T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1) - (U_2 - U_1),$$

$$A' \leq (U_1 - TS_1 + pV_1) - (U_2 - TS_2 + pV_2).$$

$$U - TS + pV = G.$$

Функция G носит названия *энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал, изобарный потенциал, свободная энтальпия*; это функция состояния системы.

$$G = U - TS + pV = F + pV = H - TS; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

$$A' \leq G_1 - G_2, \quad A' \leq -\Delta G.$$

Для равновесных процессов $A'_{\text{max}} = -\Delta G$: **максимальная полезная работа при изобарно-изотермических процессах равна убыли изобарного потенциала и не зависит от пути процесса.** G – та часть H , которая переходит в полезную работу при $p, T = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V, \quad -\Delta G = -\Delta F - p\Delta V, \quad A' = A - p\Delta V.$$

Максимальная полезная работа равна общей максимальной работе за вычетом работы изобарного расширения.

Изобарный потенциал – функция p и T :

$$G = F + pV,$$

$$dG = dF + p dV + V dp, \quad dF = -p dV - S dT,$$

$$dG = -p dV - S dT + p dV + V dp.$$

$$dG = V dp - S dT, \quad G = G(p, T).$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,$$

где V – мера прироста G с ростом p при $T = \text{const}$; S – мера убыли G с ростом T при $p = \text{const}$.

С учетом неравновесных процессов

$$dG \leq V dp - S dT.$$

Если $p, T = \text{const}$,

$$(\partial G)_{p,T} \leq 0.$$

Изобарный потенциал системы при $p, T = \text{const}$ уменьшается при неравновесных процессах и постоянен при равновесных процессах; равновесное состояние системы соответствует минимуму G .

$(\partial G)_{p,T} < 0$ – критерий самопроизвольного протекания процесса в системе, находящейся при $p, T = \text{const}$;

$(\partial G)_{p,T} = 0, (\partial^2 G)_{p,T} > 0$ – критерий равновесия в системе.

Если есть другие виды работы, кроме работы расширения, то

$$(\partial G)_{p,T} \leq -\delta A',$$

то есть условие равновесия должно быть усложнено: введено дополнительное условие постоянства некоторых других параметров, кроме p и T .

10.3. Термодинамические потенциалы

F и G принадлежат к классу функций состояния системы, называемых **термодинамическими потенциалами**:

- 1) имеют размерность энергии на единицу количества вещества (Дж/моль);
- 2) служат критериями самопроизвольного протекания процессов (процессы протекают в сторону их уменьшения);
- 3) их минимальные значения отвечают (при тех же условиях) равновесию системы и являются условиями равновесия.

U и H – тоже термодинамические потенциалы.

$$\delta Q = dU + \delta A \leq TdS.$$

$$dU \leq TdS - pdV, \quad U = U(S, V).$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p,$$

где T – мера приращения U с ростом S при $V = \text{const}$; p – мера убыли U с ростом V при $S = \text{const}$.

При $S, V = \text{const}$: $(\partial U)_{S, V} \leq 0$.

При всех неравновесных изохорно-изэнтропных процессах U убывает; когда U достигает минимума, система приходит в равновесие.

$(\partial U)_{S, V} < 0$ – критерий направления процесса при $S, V = \text{const}$;

$(\partial U)_{S, V} = 0, (\partial^2 U)_{S, V} > 0$ – условие (критерий) равновесия.

U – изохорно-изэнтропный термодинамический потенциал.

$$H = U + pV,$$

$$dH = dU + pdV + Vdp, \quad dU \leq TdS - pdV.$$

$$dH \leq TdS + Vdp, \quad H = H(S, p).$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V,$$

где T – мера приращения H с ростом S при $p = \text{const}$; V – мера приращения H с ростом p при $S = \text{const}$.

При $S, p = \text{const}$: $(\partial H)_{S, p} \leq 0$.

$(\partial H)_{S, p} < 0$ – критерий направления процесса в условиях $S, p = \text{const}$;

$(\partial H)_{S, p} = 0, (\partial^2 H)_{S, p} > 0$ – критерий достижения равновесия.

H – изобарно-изэнтропный потенциал.

U, H – эти функции могут служить критерием равновесия при $S = \text{const}$. Энтропию непосредственно измерить нельзя, и контроль ее постоянства при неравновесных процессах затруднителен. Поэтому функции U и H не находят широкого применения в качестве критериев направления процесса и равновесия.

Сопоставим выражения для полных дифференциалов функций U, H, F и G :

$$dU = TdS - pdV,$$

$$dH = TdS + Vdp,$$

$$dF = -SdT - pdV,$$

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Эти выражения образуют замкнутую группу, в которой две пары переменных – T и S (параметры, связанные с теплотой) и p и V (параметры, связанные с работой) – дают все возможные сочетания. В зависимости от характера изучаемого процесса может быть использована та или иная из этих функций.

Частными производными этих четырех функций при данном, характерном для каждой из них наборе независимых переменных являются основные параметры состояния системы: p, V, T, S . Отсюда вытекает *важное свойство этих функций*: через каждую из этих функций и ее производные можно выразить в явной форме любое термодинамическое свойство систе-

мы. Каждая функция дает, таким образом, полную термодинамическую характеристику системы. Поэтому эти функции (термодинамические потенциалы) называют **характеристическими функциями**.

Каждая функция обладает свойствами характеристической функции только при соответствующем, характерном для нее наборе независимых переменных. Поэтому независимые переменные в вышеприведенных уравнениях называют **естественными переменными**.

Энтропию также можно отнести к этим функциям (может служить критерием направления процесса и достижения равновесия):

$$\delta Q = dU + \delta A \leq TdS, \quad TdS \geq dU + pdV, \quad S = S(U, V).$$

$(\partial S)_{U, V} > 0$ – критерий самопроизвольного протекания процесса в условиях $U, V = \text{const}$;

$(\partial S)_{U, V} = 0, (\partial^2 S)_{U, V} < 0$ – критерий равновесия.

Итак, условия равновесия системы можно сформулировать следующим образом: *в состоянии равновесия системы ее термодинамические потенциалы имеют минимальное значение при постоянстве своих естественных переменных, а энтропия имеет максимальное значение*. Другое общее свойство термодинамических потенциалов – то, что убыль их в равновесном процессе при постоянстве естественных переменных равна максимальной полезной работе.

10.4. Уравнения Гиббса–Гельмгольца

Свойства функций F и G дают возможность установить связь между максимальной работой процесса, протекающего равновесно, и теплотой того же процесса, но протекающего неравновесно.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad F = U - TS, \quad F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Запишем это уравнение для двух состояний системы:

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V, \quad F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V,$$

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2)_V = -\Delta F.$$

$$A_{\max} = \bar{Q}_V + T \left(\frac{\partial A_{\max}}{\partial T}\right)_V. \quad (10.1)$$

Зная A_{\max} (или изменение изохорного потенциала) и зависимость ее от температуры, можно вычислить теплоту процесса (то есть изменение внутренней энергии). Если же известна теплота процесса Q , то для расчета A_{\max} необходимо интегрировать уравнение (10.1), причем появляется постоянная интегрирования, для определения которой необходимы дополнительные сведения.

Уравнение (10.1) – уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса–Гельмгольца) – может быть записано и в форме

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V. \quad (10.2)$$

Другие варианты уравнения Гиббса–Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad G = H - TS, \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P.$$

$$G_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P, \quad G_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P,$$

$$G_1 - G_2 = H_1 - H_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (G_1 - G_2)_P.$$

$$A'_{\max} = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} \right)_p. \quad (10.3)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (10.4)$$

Равенства $\Delta U = Q_V$ и $\Delta H = Q_P$ справедливы, если в первом случае не совершается никакая работа ($A = 0$), а во втором случае совершается только работа расширения ($A' = 0$). Поэтому в уравнениях (10.1) и (10.3) теплоты \bar{Q}_V и \bar{Q}_P относятся не к процессам, которым соответствуют работы A или A' , а к процессам, протекающим между теми же начальным и конечным состояниями, но без совершения работы (для Q_V) или с совершением только работы расширения (для Q_P), то есть в неравновесных условиях. Теплоты же равновесного процесса, равные $T\Delta S$, выражаются последними членами уравнений (10.1) и (10.3).

Исходя из вышеизложенного, эти уравнения можно записать так:

$$\begin{aligned} -\Delta F &= A_{\max} = -Q_{V, \text{неравн}} + Q_{V, \text{равн}}, \\ -\Delta G &= A'_{\max} = -Q_{P, \text{неравн}} + Q_{P, \text{равн}}. \end{aligned}$$

10.5. Расчеты изменения изобарного и изохорного потенциала

$$1. \Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔF , ΔG , ΔU , ΔH , ΔS – изменение соответствующих функций в любом физико-химическом процессе, протекающем при $T = \text{const}$;

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(pV).$$

Для идеальных газов при $T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа молей *газообразных веществ* в ходе физико-химического процесса.

2. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном давлении или объеме выражается уравнениями

• в дифференциальной форме

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p &= -S, \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S; \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= -S, \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S; \end{aligned}$$

• в интегральной форме

$$\begin{aligned} G_{T_2} - G_{T_1} &= \int_{T_1}^{T_2} -S dT, \quad \Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S dT; \\ F_{T_2} - F_{T_1} &= \int_{T_1}^{T_2} -S dT, \quad \Delta F_{T_2} - \Delta F_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S dT. \end{aligned}$$

В небольшом температурном интервале, если $C_P = \text{const}$, то

$$G_2 - G_1 = \Delta G = (C_P - S_{T_1})(T_2 - T_1) - C_P T_2 \ln(T_2 / T_1).$$

3. Изменения энергий Гиббса и Гельмгольца при сжатии или расширении при $T = \text{const}$ выражаются уравнениями

• в дифференциальной форме

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V,$$

где ΔV – изменение объема в ходе физико-химического процесса;

- в интегральной форме (для 1 моля идеальных газов)

$$F_2 - F_1 = \Delta F = RT \ln(V_1/V_2), \quad G_2 - G_1 = \Delta G = RT \ln(p_2/p_1);$$

- для конденсированных систем при умеренных давлениях

$$G_2 - G_1 = V_{\text{к.ф.}}(p_2 - p_1),$$

где $V_{\text{к.ф.}}$ – объем конденсированной фазы.

2. Для химической реакции

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = \sum_j (\nu_j \Delta G_{f,j}^0)_{\text{кон}} - \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{нач}},$$

где $\sum_j (\nu_j \Delta G_{f,j}^0)_{\text{кон}}$, $\sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{нач}}$ – суммы энергий Гиббса образования для конечных продуктов и исходных веществ. Кроме того,

$$\Delta_{\text{реак}} G_T^0 = \Delta_{\text{реак}} H_T^0 - T \Delta_{\text{реак}} S_T^0,$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии – по абсолютным энтропиям участников реакции.

5. Изменение энергии Гиббса для фазовых переходов $\Delta G_{\text{ф.п}} = 0$;

изменение энергии Гельмгольца:

для испарения и возгонки $\Delta F_{\text{ф.п}} = -RT$,

для плавления и полиморфных превращений $\Delta F_{\text{ф.п}} = 0$.

Вопросы

1. Как изменяется связанная энергия системы при нагревании газа и при его конденсации?

2. Как изменяется свободная энергия в процессе изотермического сжатия идеального газа?

3. За счет чего совершается максимальная полезная работа химической реакции при постоянном давлении и температуре?

4. При каких условиях максимальная работа в системе совершается за счет убыли изобарно-изотермического потенциала?

5. Как изменяется величина ΔG процесса, если при переходе от начального состояния к конечному сначала провести его обратимо, а потом необратимо?

6. При обратимом изотермическом сжатии некоторого количества идеального газа от давления P_1 до давления P_2 свободная энтальпия изменилась на 200 Дж. Каково по сравнению с этой величиной будет изменение свободной энтальпии при подобном же, но необратимом переходе от P_1 до P_2 ?

7. Как зависит изохорно-изотермический потенциал системы от объема при постоянной температуре (при условии, что единственный вид работы – работа расширения)? Дайте математическое выражение этой зависимости.

8. Как зависит от температуры свободная энергия при постоянном объеме системы? Дайте математическое выражение этой зависимости.

9. Укажите, для какой из приведенных ниже систем в идеальном газовом состоянии свободная энергия быстрее изменяется при увеличении объема при постоянной температуре:

А	Б	В	Г
1 моль H_2	1 моль H_2	1 моль O_2	1 моль O_2
$p = 100$ атм	$p = 10$ атм	$p = 1$ атм	$p = 0,1$ атм

11. Как зависит свободная энтальпия от температуры, при условии что единственный вид работы – работа расширения? Дайте математическое выражение этой зависимости.

12. Дайте в дифференциальной форме уравнение зависимости изобарно-изотермического потенциала от давления при отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения.

13. Укажите, в какой из приведенных ниже систем свободная энтальпия быстрее изменяется при росте температуры вблизи 300 К:

1 моль H_2

1 моль I_2 (газ)

1 моль N_2

1 моль O_2

Воспользуйтесь справочными данными.

14. Как изменяются энтропия (при постоянстве внутренней энергии и объема) и изобарно-изотермический потенциал (при постоянстве давления и температуры) в процессе, протекающем самопроизвольно?

15. Каково соотношение между свободной энтальпией и свободной энергией для данной термодинамической системы? Дайте математическое выражение.

16. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия направленности реакции, если она протекает в закрытом автоклаве при постоянной температуре? Каково условие самопроизвольного течения процесса, выраженное с помощью этого потенциала?

17. В условиях постоянства температуры и давления стремление системы к равновесию определяется величиной и знаком ΔG . В то же время процессы могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими, а энтропия может увеличиваться или уменьшаться. Что с этой точки зрения будет способствовать полноте протекания самопроизвольного процесса при постоянных температуре и давлении?

18. Процесс протекает в условиях постоянства температуры и объема. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия самопроизвольного протекания процесса в этих условиях?

19. Какие параметры системы необходимо поддерживать постоянными для того, чтобы по знаку изменения энтропии можно было бы судить о направлении самопроизвольного протекания процесса?

20. При каких условиях внутренняя энергия системы может служить критерием направленности процесса? Как она изменяется в ходе самопроизвольного процесса в этих условиях?

21. При каких условиях энтальпия является критерием самопроизвольного протекания процесса (реакции)? Каково ее изменение в этих условиях?

22. Для некоторого процесса термодинамический потенциал, характеризующий направление процесса в системе (будь то G , F , U или H), согласно расчету, должен возрастать при постоянстве своих естественных переменных. Это указывает, что данный процесс является несамопроизвольным. Но означает ли это, что данный процесс является совершенно невозможным?

23. Для какой цели вводится понятие о термодинамических потенциалах?

24. В каких случаях термодинамические функции приобретают свойства термодинамических потенциалов?

25. Сформулируйте общее термодинамическое условие равновесия системы.

26. Какую связь передают уравнения Гиббса–Гельмгольца?

27. При каких условиях величина ΔH равна максимальной полезной работе?

28. Напишите уравнение, связывающее изменение свободной энергии ΔF , температурный коэффициент этого изменения и изменение внутренней энергии ΔU в ходе термодинамического процесса при постоянной температуре.

29. Напишите уравнение, связывающее максимальную работу, температурный коэффициент максимальной работы и тепловой эффект процесса.

30. Укажите, в каком процессе и при каких условиях изменение энтропии равно работе этого процесса?

31. В некотором самопроизвольно протекающем изобарно-изотермическом процессе энтропия убывает. Сопоставьте изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG и тепловой эффект процесса ΔH по величине. Что больше?

32. Дайте формулу, устанавливающую связь между изменениями свободной энергии ΔF и свободной энтальпии ΔG при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от объема V_1 до объема V_2 .

33. Какие данные необходимы для расчета величины ΔF при обратимом испарении 1 моля воды при нормальной температуре кипения?

34. Жидкость превращается в пар при определенной температуре и давлении. Каково соотношение между ΔG и ΔF для этого процесса? Что больше?

35. Укажите, чему равно изменение свободной энтальпии ΔG и свободной энергии ΔF при равновесном испарении 1 моля жидкости, если образующийся пар подчиняется законам идеальных газов?

36. Какой знак будет иметь величина ΔG для процесса перехода жидкого бензола при 10 °С в твердый бензол при этой температуре, если температура плавления бензола равна 5,5 °С? Какое состояние бензола – жидкое или твердое – является более устойчивым при температуре 10 °С?

37. Дайте математические выражения, показывающие, как изменяются энтропия, свободная энергия и свободная энтальпия при конденсации водяного пара в лед при 273 К и давлении 1 атм. Считать водяной пар идеальным газом.

38. Можно ли, пользуясь уравнениями второго закона термодинамики, рассчитать изменение термодинамических функций (ΔS , ΔG , ΔH , ΔF , ΔU) для необратимых процессов?

Задачи

Пример 1. Изохорный процесс. Найдите изменение свободной энтальпии при сжатии 1 моля нитробензола от $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па до $p_2 = 6,078 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Сжимаемостью жидкости пренебречь ($V = \text{const}$). Плотность нитробензола 1,223 г/см³.

Изменение свободной энтальпии или изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моля нитробензола, $T = \text{const}$ определяется из уравнения $dG = Vdp - SdT$. Так как $T = \text{const}$, $SdT = 0$, получаем:

$$\Delta G = V\Delta p = V(p_2 - p_1).$$

$V = \text{const}$, так как по условию задачи пренебрегаем сжимаемостью жидкости.

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{n \cdot M}{\rho} = \frac{1 \cdot 123}{1,223} = 100,57 \text{ см}^3 = 100,57 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Рассчитываем свободную энтальпию:

$$\Delta G = 100,57 \cdot 10^{-6} \cdot (6,078 - 1,013) \cdot 10^5 = 50,94 \text{ Дж}.$$

Ответ: $\Delta G = 50,94$ Дж.

Пример 2. Изобарный процесс. Вычислите изменение энергии Гельмгольца при нагревании 0,5 кг жидкого гептана от 30 до 70 °С при стандартном давлении. Плотность геп-

тана при 30 °C равна 0,6751 г/см³, коэффициент объемного расширения равен 8,667·10⁻⁴ град⁻¹, энтропию принять постоянной и равной 328,79 Дж/(К·моль).

Уравнение изменения энергии Гельмгольца для 1 моля вещества:

$$dF = -pdV - SdT.$$

Для n моль вещества можно записать:

$$\Delta F = -p(V_2 - V_1) - nS(T_2 - T_1).$$

Зная коэффициент объемного расширения, можно найти изменение объема жидкости:

$$(V_2 - V_1) = V_1 \cdot \beta \cdot (T_2 - T_1) = \frac{m}{\rho} \cdot \beta \cdot (T_2 - T_1) = \frac{500}{0,6751} \cdot 8,667 \cdot 10^{-4} \cdot (70 - 30) = \\ = 256,76 \text{ см}^3 = 256,76 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Рассчитаем теперь изменение энергии Гельмгольца:

$$\Delta F = -1,013 \cdot 10^5 \cdot 256,76 \cdot 10^{-6} - \frac{500}{100} \cdot 328,79 \cdot (343 - 303) = -26,01 - 65\,758 = \\ = -65,784 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta F = -65,784 \text{ кДж}$.

Пример 3. Изотермический процесс. Вычислите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при сжатии 7 г азота (идеальный газ) при 300 К от $p_1 = 5,05 \cdot 10^4$ Па до $p_2 = 3,031 \cdot 10^5$ Па.

Так же, как и в первом примере:

$$dG = Vdp.$$

Чтобы найти изменение энергии Гиббса, необходимо проинтегрировать данное уравнение:

$$\Delta G_{\text{ж}} = V \int_{p_1}^{p_2} dp = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{7}{14} \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot \ln \frac{3,031 \cdot 10^5}{5,05 \cdot 10^4}; \\ \Delta G = \Delta F = 1117,46 \text{ Дж}.$$

В изотермическом процессе с участием идеального газа изменение энергии Гиббса равно изменению энергии Гельмгольца, как это и следует из теории.

Ответ: $\Delta G = \Delta F = 1117 \text{ Дж}$.

Пример 4. Расчет изобарно-изотермического птенциала в сложном процессе, не включающем фазовый переход. Вычислите изменение энергии Гиббса при нагревании 3 молей жидкого гексана от 10 до 50 °C и одновременном повышении давления от 1 до 3 атм. Сжимаемостью жидкости пренебречь, плотность гексана принять постоянной и равной 0,650 г/см³, энтропию принять постоянной и равной 296,02 Дж/(К·моль).

$$dG = Vdp - SdT.$$

Энтропия – экстенсивный параметр, поэтому необходимо учесть количество вещества, а именно 3 моля жидкого гексана.

$$\Delta G = V(p_2 - p_1) - nS(T_2 - T_1).$$

Из всех используемых в уравнении параметров необходимо рассчитать только объем жидкого гексана:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{n \cdot M}{\rho} = \frac{3 \cdot 86}{0,650} = 396,92 \text{ см}^3 = 396,92 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3. \\ \Delta G = 396,92 \cdot 10^{-6} \cdot (3 - 1) \cdot 1,013 \cdot 10^5 - 3 \cdot 296,02 \cdot (50 - 10) = 80,41 - 35522,04 = \\ = 35,442 \text{ кДж}.$$

Ответ: $\Delta G = 35,442 \text{ кДж}$.

Пример 5. Фазовый переход. Определите изменение свободной энергии и внутренней энергии при обратимом испарении 1 моля гексана при 1 атм и температуре кипения 68,7 °C. Теплота испарения гексана равна 31,63 кДж/моль. Пары гексана считайте идеальным газом.

Изменение свободной энергии при испарении и возгонке:

$$\Delta F = -nRT = -1 \cdot 8,314 \cdot (68,7 + 273) = 2,841 \text{ кДж.}$$

Изменение внутренней энергии определим по первому закону термодинамики:

$$\Delta U = Q - A = Q - p(V_{\text{пар}} - V_{\text{жид}}).$$

Если объемом жидкой фазы пренебречь по сравнению с объемом пара, то получим:

$$p(V_{\text{пар}} - V_{\text{жид}}) = pV_{\text{пар}} = nRT.$$

Тогда

$$\Delta U = Q - nRT = 31,63 \cdot 10^3 - 1 \cdot 8,314 \cdot (68,7 + 273) = 28,789 \text{ кДж.}$$

Ответ: $\Delta F = 2,841 \text{ кДж}$, $\Delta U = 28,789 \text{ кДж}$.

Пример 6. Расчет свободной энергии в сложном процессе, включающем фазовый переход. Вычислите изменение свободной энергии в процессе изобарного сжатия $0,75 \text{ м}^3$ паров пропанола $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, взятых при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, до $T_{\text{нтк}} = 97,2 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующей конденсацией и охлаждением жидкости до $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Плотность жидкого пропанола при $T_{\text{нтк}}$ принять равной $0,760 \text{ г/см}^3$, температурный коэффициент объемного расширения равен $5,70 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Энтропию жидкого пропанола принять постоянной и равной $192,88 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, энтропию газообразного пропанола принять равной $324,80 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Пары пропанола считать идеальным газом.

Для расчета суммарной свободной энергии процесса необходимо учесть изменение свободной энергии изотермического сжатия, изобарного охлаждения и фазового перехода – конденсации.

$$\Delta F = \Delta F_{\text{охл. пара}} + \Delta F_{\text{конд}} + \Delta F_{\text{охл. жид}}.$$

$$1) \Delta F_{\text{охл. пара}} = -p(V_2 - V_1) - nS_p(T_{\text{нтк}} - T_1).$$

Количество вещества газообразного пропанола найдем по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0,75}{8,314 \cdot (150 + 273)} = 21,61 \text{ моль.}$$

Объем пара V_2 , образовавшийся в результате охлаждения, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$:

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = 0,75 \cdot \frac{(97,2 + 273)}{(150 + 273)} = 0,66 \text{ м}^3.$$

$$\Delta F_{\text{охл. пара}} = -101325 \cdot (0,66 - 0,75) - 21,61 \cdot 324,8 \cdot (97,2 - 150) = 379,718 \text{ кДж.}$$

$$2) \Delta F_{\text{конд}} = -p(V_{\text{ж}} - V_{\text{п}}), \text{ где } V_{\text{п}} = V_2, \text{ а}$$

$$V_{\text{ж}} = \frac{m}{\rho} = \frac{nM}{\rho} = \frac{21,61 \cdot 60}{0,76} = 1706 \text{ см}^3 = 1,706 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

$$\Delta F_{\text{конд}} = -101325 \cdot (1,706 \cdot 10^{-3} - 0,66) = 66,701 \text{ кДж.}$$

$$3) \text{ Далее происходит сжатие и охлаждение жидкости до объема } V_3 \text{ и температуры } T_2.$$

$$\Delta F_{\text{охл. жид}} = -p(V_3 - V_{\text{ж}}) - nS_p(T_2 - T_{\text{нтк}}).$$

Если дан коэффициент объемного расширения, то мы можем найти V_3 :

$$V_{\text{ж}} = V_3(1 + \beta \Delta T), \text{ откуда } V_3 = \frac{V_{\text{ж}}}{(1 + \beta \Delta T)} = \frac{1,706 \cdot 10^{-3}}{1 + 5,7 \cdot 10^{-4}(18 - 97,2)} = 9,55 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

$$\Delta F_{\text{охл. жид}} = -101325 \cdot (0,955 - 1,706) \cdot 10^{-3} - 21,61 \cdot 192,88 \cdot (18 - 97,2) = 330,192 \text{ кДж}$$

$$4) \text{ Суммарное изменение свободной энергии:}$$

$$\Delta F = \Delta F_{\text{охл. пара}} + \Delta F_{\text{конд}} + \Delta F_{\text{охл. жид}} = 379,718 + 66,701 + 330,192 = 776,611 \text{ кДж.}$$

Ответ: $\Delta F = 776,611 \text{ кДж}$.

Пример 7. Расчет свободной энтальпии в сложном процессе, включающем фазовый переход. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе изотермического сжатия $0,3 \text{ м}^3$ паров ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, взятых при $p = 0,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при $T_{\text{нтк}} = 56,2 \text{ }^\circ\text{C}$, до стандартного давления с последующей конденсацией и охлаждением жидкости до $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Изменением объема жидко-

сти в процессе охлаждения пренебречь. Энтропию жидкого ацетона принять равной 200,41 Дж/(моль·К).

Аналогично предыдущему примеру изменение свободной энтальпии в процессе изотермического сжатия будет складываться из трех частей: изотермического сжатия паров, затем конденсации и последующего охлаждения жидкости:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{сжат. пара}} + \Delta G_{\text{конд}} + \Delta G_{\text{охл. жид.}}$$

1) $\Delta G_{\text{сжат. пара}} = Vdp$, так как процесс изотермический.

$$\Delta G_{\text{сжат. пара}} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{pV}{RT} RT \ln \frac{p_2}{p_1} = pV \ln \frac{p_2}{p_1} = 0,1 \cdot 10^5 \cdot 0,3 \cdot \ln \frac{1,013}{0,1} = 6,946 \text{ кДж.}$$

2) $\Delta G_{\text{конд}} = 0$, так как это фазовый переход.

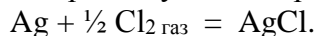
$$3) \Delta G_{\text{охл.жид}} = -nSdT = -\frac{pV}{RT} S(T_2 - T_1)$$

$$\Delta G_{\text{охл.жид}} = -\frac{0,1 \cdot 10^5 \cdot 0,3}{8,314 \cdot (56,2 + 273)} \cdot 200,41 \cdot (273 - 329,2) = 12,346 \text{ кДж}$$

$$4) \Delta G = \Delta G_{\text{сжат. пара}} + \Delta G_{\text{конд}} + \Delta G_{\text{охл. жид}} = 6,946 + 12,346 = 19,292 \text{ кДж.}$$

Ответ: $\Delta G = 19,292 \text{ кДж.}$

Пример 8. Расчет потенциалов химических реакций. Используя справочные данные, определите, осуществима ли при стандартных условиях реакция



Для решения данной задачи возьмем из справочника значения изобарно-изотермических потенциалов AgCl, так как нам дана реакция образования AgCl из простых веществ, и воспользуемся следствием из закона Гесса.

$$\Delta G = -109,54 \text{ кДж/моль.}$$

Если $(\partial G)_{p,T} < 0$, как в нашем случае, при $p, T = \text{const}$ реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.

К аналогичным, но более точным результатам можно прийти, если воспользоваться уравнением

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 = -126,78 \cdot 10^3 - 298 \cdot \left(52,3 - 42,55 - \frac{1}{2} \cdot 222,98 \right) = \\ &= -96,46 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Изохорные процессы

10.39. Найдите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моля жидкого анилина от $0,506 \cdot 10^5$ до $4,05 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Сжимаемостью жидкости пренебречь ($V = \text{const}$). Плотность анилина равна 1,039 г/см³.

10.40. Найдите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моля жидкого хлорбензола от $1,216 \cdot 10^5$ до $9,72 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Сжимаемостью жидкости пренебречь ($V = \text{const}$). Плотность хлорбензола 1,128 г/см³.

10.41. Найдите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моля хлороформа (плотность 1,526 г/см³) от $1,013 \cdot 10^5$ до $8,10 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Сжимаемостью жидкости пренебречь.

10.42. Найдите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моля жидкого тетрахлорметана от $1,013 \cdot 10^5$ до $10,13 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Сжимаемостью жидкости пренебречь ($V = \text{const}$). Плотность тетрахлорметана 1,633 г/см³.

Изобарные процессы

10.43. Два моля гелия (идеальный газ) нагревают от 100 до 200 °С при $p = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение энтропии гелия $S_{373}^0 = 131,7 \text{ Дж/(моль·К)}$.

10.44. Вычислите изменение энергии Гельмгольца при нагревании 0,5 кг жидкого гептана от 30 до 70 °С при стандартном давлении. Плотность гептана при 30 °С равна 0,6751 г/см³, коэффициент объемного расширения равен $8,667 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹, энтропию примите постоянной и равной 328,79 Дж/(К·моль).

10.45. Вычислите изменение энергии Гельмгольца при нагревании 0,5 моля жидкого нитробензола от 0 до 80 °С при стандартном давлении. Плотность нитробензола при 0 °С равна 1,2231 г/см³, коэффициент объемного расширения равен $9,883 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹, энтропию примите постоянной и равной 224,26 Дж/(К·моль).

10.46. Пользуясь справочными данными о зависимости теплоемкости от температуры, вычислите изменение энергии Гиббса для 1 моля газообразного аммиака в процессе изобарического нагревания ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па) от $T_1 = 300$ К до $T_2 = 400$ К.

Изотермические процессы

10.47. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермическом изменении давления от 1 до 0,01 атм ($T = 298$ К): 1) 1 моля жидкого бензола; 2) 1 моля паров бензола (идеальный газ). Сжимаемостью жидкости пренебречь; принять, что плотность жидкого бензола равна 0,89 г/см³.

10.48. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии от 1 до 3 атм ($T = 298$ К): 1) 1 моля жидкой воды; 2) 1 моля водяного пара (идеальный газ). Сжимаемостью жидкости пренебречь; принять, что плотность воды равна 1 г/см³.

10.49. Вычислите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при изотермическом сжатии 5 л O₂ от $0,1013 \cdot 10^5$ до $1,013 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Считайте кислород идеальным газом.

10.50. Вычислите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при изотермическом сжатии 3 л CO₂ (идеальный газ) от $0,1013 \cdot 10^5$ до $2,026 \cdot 10^5$ Па при 25 °С.

10.51. В результате процесса расширения 20 кг водорода при 300 К объем газа увеличился в 1000 раз. Вычислите изменение свободной энтальпии водорода в этом процессе, считая водород идеальным газом.

10.52. Рассчитайте изменение изобарно-изотермического потенциала в процессе сжатия 1 киломоля водорода от 10 до 1 м³ при 1000 К. Считайте водород идеальным газом.

10.53. В результате сжатия 16 кг O₂ при 400 °С давление газа увеличилось в 100 раз. Вычислите изменение свободной энергии, считая кислород идеальным газом.

10.54. Вычислите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при изотермическом сжатии ($t = 25$ °С) 20 г кислорода от $1,013 \cdot 10^5$ до $15,20 \cdot 10^5$ Па. Считайте кислород идеальным газом.

10.55. Вычислите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при изотермическом сжатии 7 г азота от $0,506 \cdot 10^5$ до $3,04 \cdot 10^5$ Па при 27 °С. Считайте азот идеальным газом.

10.56. Рассчитайте изменение изохорно-изотермического потенциала в процессе расширения 1 моля азота от 1 до 10 м³ при 300 К. Считайте азот идеальным газом.

10.57. Вычислите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при изотермическом сжатии ($t = 100$ °С) водорода от $0,506 \cdot 10^5$ до $5,065 \cdot 10^5$ Па. Начальный объем $V_1 = 0,01$ м³. Считайте водород идеальным газом.

10.58. В результате расширения 42 г N₂ при 200 °С давление газа уменьшилось в 50 раз. Вычислите изменение свободной энергии, считая азот идеальным газом.

10.59. В сосуде вместимостью 250 л находится азот (идеальный газ) при 27 °С и давлении 12 МПа. Температура внешней среды 27 °С, давление 0,15 МПа. Определите макси-

мальную полезную работу, которую может произвести сжатый азот, находящийся в сосуде, при изотермическом расширении до давления внешней среды.

10.60. В сосуде объемом 300 л находится воздух (идеальный газ) под давлением 4,8 МПа и 17 °С. Температура внешней среды 17 °С, давление 0,12 МПа. Определите максимальную работу, которую может произвести сжатый воздух, находящийся в сосуде, при изотермическом расширении до давления внешней среды.

Сложные процессы, не включающие фазовый переход

10.61. Вычислите изменение энергии Гиббса при нагревании 2 молей жидкого этанола от 20 до 65 °С и одновременном повышении давления от 0,5 до 2 атм. Сжимаемостью жидкости пренебречь, плотность этанола принять постоянной и равной 0,781 г/см³, энтропию принять постоянной и равной 160,67 Дж/(К·моль).

10.62. Определите изменение свободной энергии при охлаждении 0,1 моля жидкого гексана от 60 до 20 °С при стандартном давлении. Плотность гексана при 20 °С равна 0,6595 г/см³, коэффициент объемного расширения равен $9,350 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹, энтропию принять постоянной и равной 296,02 Дж/(К·моль).

Процессы фазового перехода

10.63. Рассчитайте изменение энергии Гельмгольца для процесса изобарно-изотермического испарения 1 моля воды при 100 °С и давлении 1 атм. Пары воды считайте идеальным газом.

10.64. Определите изменение свободной энергии и внутренней энергии при обратимом испарении 1 моля брома при 1 атм и температуре кипения -7,3 °С. Теплота испарения брома равна 31,0 кДж/моль. Пары брома считайте идеальным газом.

10.65. Определите изменение изобарно-изотермического потенциала в процессе конденсации 1 киломоля водяного пара при 373 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па, если известно, что теплота испарения воды равна 40,7 кДж/моль, а изменение энтропии равно 109 Дж/(моль·К).

10.66. Вычислите изменение свободной энергии в процессе испарения 1 г пентанола при $T_{\text{нтк}} = 137,8$ °С, если плотность жидкого пентанола равна 0,814 г/см³, а газообразный пентанол можно считать идеальным газом.

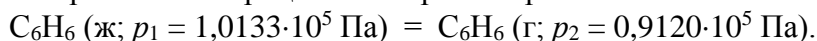
10.67. 1. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95 °С и 1 атм равно 546 Дж/моль. Рассчитайте энтропию паров воды при 100 °С, если энтропия жидкой воды при 100 °С равна 87,0 Дж/(моль·К). При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 95 °С?

2. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 104 °С и 1 атм равно -437 Дж/моль. Рассчитайте энтропию паров воды при 100 °С, если энтропия жидкой воды при 100 °С равна 87,0 Дж/(моль·К). При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 104 °С?

3. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 97 °С и 1 атм, энтропия жидкой и газообразной воды при этой температуре равна 87,0 и 186,3 Дж/(моль·К) соответственно. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 97 °С?

Сложные процессы, включающие фазовый переход

10.68. Найдите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для 2 молей бензола при следующем изотермическом процессе испарения при $T_{\text{нтк}} = 353$ К:



10.69. Рассчитайте величину ΔG для процесса равновесного перехода 1 моля кипящей при атмосферном давлении воды в пар с последующим расширением пара при той же температуре до 50 л. Пары воды считайте идеальным газом.

10.70. Вычислите изменение энергии Гиббса в следующем процессе: нагревание 1 кг жидкого бензола от 15 °С до $T_{\text{нтк}} = 80,1$ °С (давление стандартное) с последующим испарением и расширением паров до $p = 0,1 \cdot 10^5$ Па. Пары бензола считайте идеальным газом, энтропию жидкого бензола примите постоянной и равной 173,26 Дж/(моль·К).

10.71. Вычислите изменение энергии Гельмгольца в следующем процессе: нагревание 1 моля жидкой воды от 50 °С до $T_{\text{нтк}}$ (давление стандартное) с последующим испарением и расширением паров до $p = 0,3 \cdot 10^5$ Па. Пары воды считайте идеальным газом, изменением объема жидкости в процессе нагревания пренебречь, энтропию жидкой воды принять постоянной и равной 69,95 Дж/(моль·К).

10.72. Вычислите изменение энергии Гиббса в следующем процессе: нагревание 1 моля жидкой воды от 25 °С до $T_{\text{нтк}}$ (давление стандартное) с последующим испарением и расширением паров до $p = 0,5 \cdot 10^5$ Па. Пары воды считайте идеальным газом, энтропию жидкой воды примите постоянной и равной 69,95 Дж/(моль·К).

10.73. Вычислите изменение энергии Гиббса в следующем процессе: нагревание 1 кг жидкого толуола от 25 °С до $T_{\text{нтк}} = 110,6$ °С (давление стандартное) с последующим испарением и расширением паров до $p = 0,2 \cdot 10^5$ Па. Пары толуола считать идеальным газом, энтропию жидкого толуола принять постоянной и равной 220 Дж/(моль·К).

10.74. Вычислите изменение энергии Гельмгольца в следующем процессе: нагревание 0,5 кг жидкого метанола от 298 К до $T_{\text{нтк}} = 337,9$ К (давление стандартное) с последующим испарением и расширением паров до $p = 0,2 \cdot 10^5$ Па. Пары метанола считайте идеальным газом, изменением объема жидкости в процессе нагревания пренебречь, энтропию жидкого метанола принять постоянной и равной 126,78 Дж/(моль·К), плотность жидкого метанола при $T_{\text{нтк}}$ принять 0,7555 г/см³.

10.75. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе изотермического сжатия 0,5 м³ паров этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, взятых при $p = 0,4 \cdot 10^5$ Па при $T_{\text{нтк}} = 197,3$ °С, до стандартного давления с последующей конденсацией и охлаждением жидкости до 100 °С. Изменением объема жидкости в процессе охлаждения пренебречь. Энтропию жидкого этиленгликоля принять равной 167,32 Дж/(моль·К).

10.76. Вычислите изменение свободной энергии в процессе изобарного сжатия 0,25 м³ паров ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, взятых при $p = 1$ атм и $T = 100$ °С, до $T_{\text{нтк}} = 56,2$ °С с последующей конденсацией и охлаждением жидкости до 20 °С. Плотность жидкого ацетона при $T_{\text{нтк}}$ примите равной 0,756 г/см³, температурный коэффициент объемного расширения равен $1,048 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹. Энтропию жидкого ацетона примите постоянной и равной 200,41 Дж/(моль·К), энтропию газообразного ацетона примите равной 294,93 Дж/(моль·К). Пары ацетона считайте идеальным газом.

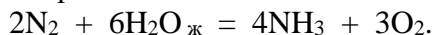
Расчет потенциалов химических реакций

10.77. При 298 К энтропия ромбической серы равна 32,04 Дж/(моль·К), а энтропия моноклинной серы равна 32,68 Дж/(моль·К). Теплоты сгорания соответственно равны –297 948 и –298 246 Дж/моль. Рассчитайте изменение изобарного потенциала для реакции $S_{\text{ромб}} = S_{\text{мон}}$ при 298 К. Какой вывод можно сделать из полученного результата?

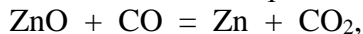
10.78. При 298,2 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па молярная энтропия алмаза равна 2,457, а графита 5,73 Дж/(К·моль). Теплота горения алмаза составляет –387,9 кДж/моль, а графита –382,2 кДж/моль. Плотности алмаза и графита соответственно равны 3513 и 2260 кг/м³. Рас-

считайте изменение свободной энергии перехода алмаза в графит при 298,2 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Какая форма – графит или алмаз – является стабильной в этих условиях?

10.79. Пользуясь данными справочника, рассчитайте стандартные изменения энтропии и свободной энтальпии в ходе реакции



10.80. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции



пользуясь справочными данными о стандартных теплотах образования участников реакции и величинах их стандартных энтропий.

10.81. Пользуясь справочными данными, докажите, будет ли взаимодействовать газообразный этилен с водой (продукт – жидкий этанол) при 298 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па.

10.82. Пользуясь справочными данными, докажите, будет ли взаимодействовать водород с кислородом с образованием жидкой воды при 280 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па.

10.83. Для реакции $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$ дано:

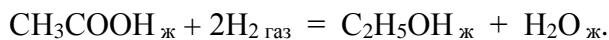
$$\Delta G^\circ_T = 43\,540 + 29,7 T \cdot \lg T + 15,87 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ Дж/моль.}$$

Вычислите из этих данных ΔS°_{298} и сопоставьте с данными справочника.

10.84. Пользуясь справочными данными, докажите, будет ли взаимодействовать азот с водородом при 700 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па.

10.85. Воспользовавшись справочными данными, найдите стандартную энергию Гиббса образования 1 моля аммиака (газ) при 298 и 400 К.

10.86. Рассчитайте стандартные изменения энергии Гиббса и Гельмгольца при 60 °С в ходе реакции



Теплоемкости веществ примите постоянными и равными $C^\circ_{P, 298}$. Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при указанных условиях?

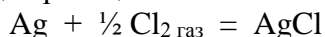
10.87. В каком направлении может протекать реакция синтеза бензола из ацетилена при 298 К и постоянном объеме? Воспользуйтесь справочными данными.

10.88. Рассчитайте максимальную полезную работу, которую можно получить в топливном элементе в результате реакции сгорания 1 моля метана при 298 К и 1 атм.

10.89. Вычислите изменение свободной энергии в реакции $\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2$, протекающей в газовой фазе при 300 К, если тепловой эффект этой реакции при постоянном давлении $\Delta H = 237$ кДж/моль, а изменение энтропии $\Delta S = 230$ Дж/(моль·К).

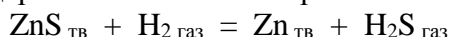
10.90. Для реакции $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, протекающей при 1 атм и 298 К, изменение энтропии $\Delta S = -163$ Дж/(моль·К). Каково направление самопроизвольного протекания этой реакции в данных условиях? Воспользуйтесь справочными данными.

10.91. Вычислите ΔU и ΔF для реакции



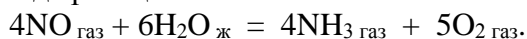
при стандартных условиях, если $\Delta H^\circ_{298, \text{реак}} = -126,78$ кДж/моль, а $\Delta G^\circ_{298, \text{реак}} = -109,54$ кДж/моль.

10.92. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции



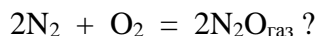
по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий участников реакции, воспользовавшись справочными данными.

10.93. Пользуясь данными справочника, рассчитайте стандартные изменения энтропии и свободной энергии в ходе реакции

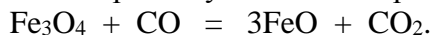


Газообразные участники реакции – идеальные газы.

10.94. Стандартная теплота образования оксида $N_2O_{\text{газ}}$ равна 81,55 кДж/моль, а стандартное изменение энергии Гиббса составляет 16,5 кДж/моль. Чему равно стандартное изменение энтропии в процессе

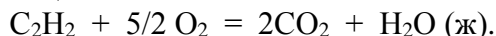


10.95. Пользуясь справочными данными, определите изменение энтропии и изохорно-изотермического потенциала при стандартных условиях для реакции



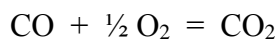
Решите вопрос о возможности самопроизвольного протекания реакции в указанных условиях.

10.96. Пользуясь справочными данными, вычислите стандартное изменение изобарного и изохорного потенциала реакции



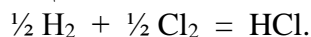
Решите вопрос о возможности самопроизвольного протекания реакции в стандартных условиях.

10.97. Воспользовавшись справочными данными, рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при этих условиях? Газы считать идеальными.

10.98. Пользуясь справочными данными о величинах ΔH°_{298} , S°_{298} , $\Delta C^{\circ}_P = f(T)$, выведите зависимость $\Delta G^{\circ} = f(T)$ для реакции



10.99. В каком направлении может протекать реакция крекинга циклогексана



при 727 °С и постоянном объеме? Воспользуйтесь справочными данными.

Неравновесные процессы

10.100. При 268,2 К давление насыщенного пара над твердым бензолом равно 2279,8 Па, а над переохлажденным жидким бензолом – 2639,7 Па. Вычислите изменение свободной энтальпии в процессе затвердевания 1 моля переохлажденного бензола при указанной температуре. Пары бензола считать идеальным газом.

10.101. Теплота плавления льда при 273 К равна 334,7 кДж/кг, удельная теплоемкость воды – 4,2 кДж/(кг·К), удельная теплоемкость льда – 2,02 кДж/(кг·К). Определите ΔH , ΔS , ΔG при превращении 1 моля переохлажденной воды при 268 К в лед.

10.102. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и изобарного потенциала в процессе замерзания 1 кг метанола при –105 °С. Теплота плавления твердого метанола при $T_{\text{пл}}$ (1 атм) = –98 °С равна 3160 Дж/моль. Изобарные теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55,6 и 81,6 Дж/(К·моль) соответственно.

Расчет изменения всех функций состояния

10.103. Вычислите A , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF для изотермического сжатия 1 моля одноатомного идеального газа при 773 К от давления $p_1 = 5,05 \cdot 10^3$ Па до $p_2 = 1,01 \cdot 10^4$ Па.

10.104. Определите ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF при испарении 1 моля воды при 100 °С и $1,013 \cdot 10^5$ Па. Удельный объем жидкой воды 1,044 л/кг, удельный объем пара 1,673 м³/кг, теплота парообразования воды 2271,5 кДж/кг.

10.105. Вычислите изменение U , H , S , F , G при одновременном нагревании от 300 до 1500 К и сжатии от 1,5 до 0,25 м³ одного моля азота (идеальный газ). Энтропия газа в исходном состоянии равна 180 Дж/(моль·К).

10.106. Вычислите изменение H , U , F , G , S при одновременном охлаждении от 2000 до 200 К и расширении от 0,5 до 1,35 м³ 0,7 молей азота (идеальный газ). Энтропия газа в исходном состоянии равна 150 Дж/(моль·К).

10.107. Вычислите изменение H , U , F , G , S при одновременном нагревании от 298 до 500 К и расширении от 1 до 2,5 м³ 2 молей водорода (идеальный газ). Энтропия газа в исходном состоянии равна 130 Дж/(моль·К).

10.108. В закрытом сосуде объемом 1 л находится 50 г воды, которая нагревается от 5 до 250 °С. Рассчитайте для этого процесса изменение H , U , F , G , S , воспользовавшись справочными данными.

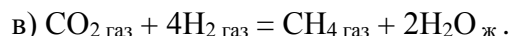
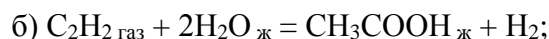
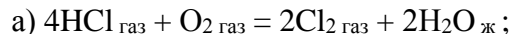
10.109. Рассчитайте изменение H , U , F , G , S для процесса изобарного нагревания ($p = 1$ атм) 50 г воды от 5 до 250 °С. Воспользуйтесь справочными данными. Какой объем будет иметь система в конечном состоянии?

10.110. Определите Q , A , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF в процессе обратимого испарения 1 моля воды при $1,471 \cdot 10^4$ Па. При указанном давлении температура кипения воды равна 53,6 °С; удельный объем жидкой воды 1,0137 л/кг, удельный объем пара 10,21 м³/кг, теплота парообразования воды 2372,3 кДж/кг.

10.111. Найдите изменение внутренней энергии, энтальпии, энтропии, свободной энергии и свободной энтальпии в процессе испарения 1 моля воды при $T_{\text{нтк}}$. Теплота испарения воды при этой температуре равна 40,71 кДж/моль. Водяной пар считать идеальным газом, объемом жидкости пренебречь.

10.112. Мольная теплота испарения гептана при стандартном давлении равна 31,8 кДж/моль. Нормальная температура кипения гептана 371,6 К. Считая пар гептана идеальным газом, определите работу, совершаемую при испарении 1 моля гептана, а также изменение внутренней энергии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

10.113. Пользуясь справочными данными, определите ΔH°_{298} , ΔU°_{298} , ΔG°_{298} , ΔF°_{298} , ΔS°_{298} , $\Delta C^{\circ}_{P, 298}$ для реакций



РАЗДЕЛ II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

11. Теоретические вопросы

Растворами называются фазы, состав которых можно непрерывно изменять в известных пределах, то есть это *фазы переменного состава*. Растворы представляют собой однородные смеси молекул (атомов, ионов) двух или более веществ, между которыми имеются физические и химические взаимодействия. Растворы, как правило, термодинамически устойчивы. Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых можно получить растворы любого состава, – это **компоненты раствора**.

Часто деление компонентов на растворитель и растворенное вещество условно. Обычно компонент, находящийся в избытке, называют растворителем, а остальные компоненты – растворенными веществами. Если одним из компонентов раствора является жидкость, а другими – газы или твердые вещества, то растворителем считают жидкость.

Основными параметрами состояния раствора являются p , T и **концентрации** – относительные количества компонентов в растворе. Концентрации могут быть выражены различными способами (см. гл. 12).

11.1. Теории растворов

При растворении наблюдается взаимодействие растворенного вещества с растворителем. В течение длительного времени растворение рассматривалось в основном как химический процесс. Этому взгляда придерживался Д.И. Менделеев. Он считал, что растворы – неустойчивые химические соединения, изменяющие свой состав в зависимости от T и концентрации. Растворы – гомогенные системы, состоящие не только из растворителя и растворенных веществ, но и из продуктов их взаимодействия (гидраты, сольваты). При этом Менделеев исключал из рассмотрения смеси жидкостей, близких по своей природе (например, смеси углеводородов).

Иной взгляд на процесс растворения развивали сторонники физической теории растворов (Алексеев, Вант-Гофф, Аррениус, Оствальд): растворение – результат молекулярного движения и взаимного сцепления молекул; состояние растворенного вещества подобно состоянию газа; растворитель играет роль индифферентной среды. Была создана первая количественная теория растворов, которая подкрепила физическую теорию растворов. Оказалось, что ряд свойств разбавленных растворов ($\Delta T_{\text{зам}}$, $\Delta T_{\text{кип}}$, осмотическое давление, давление насыщенного пара) зависят только от пропорций молекул составных частей раствора и не зависят от природы растворенного вещества. Эти свойства называются **коллигативными свойствами**. Но также оказалось, что количественная теория справедлива только для очень разбавленных растворов. Многие факты указывали на взаимодействие компонентов раствора. Все попытки рассмотреть с единой точки зрения растворы любых концентраций приводили к необходимости учета химического фактора и подтверждали правильность многих мыслей Менделеева.

Борьба двух точек зрения уступила место признанию важного значения обоих факторов и невозможности их противопоставления. Развитие учения о межмолекулярных взаимодействиях и применение методов статистической физики позволили начать разработку количественной теории растворов любых концентраций. Однако теория растворов является труднейшей проблемой молекулярной физики и учения о химических связях. Общей количественной теории растворов пока не существует, имеются лишь частные теории (теория растворов неполярных веществ с молекулами, симметрия которых близка к шаровой, и теория разбавленных растворов электролитов).

11.2. Термодинамика многокомпонентных систем.

Химические потенциалы

Раствор образуется из компонентов самопроизвольно. Поэтому его образование при p , $T = \text{const}$ связано с уменьшением изобарного потенциала G системы.

Величина изобарного потенциала раствора является функцией не только p и T , но и функцией массы каждого компонента раствора; это относится ко всем термодинамическим потенциалам и другим экстенсивным свойствам системы (то есть свойствам, пропорциональным массе). Выражение первого закона термодинамики следует расширить:

$$dU = \delta Q - \delta A + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots,$$

где n_i – число молей компонентов раствора; μ_i – коэффициенты пропорциональности между dU и dn_i .

Для равновесного процесса при наличии только работы расширения

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i.$$

Эти выражения есть полные дифференциалы функций $F = F(V, T, n_i)$, $G = G(p, T, n_i)$ и т.д. \Rightarrow

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, \underline{n}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, \underline{n}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, \underline{n}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, \underline{n}}$$

(индекс \underline{n} показывает постоянство масс остальных компонентов).

μ_i – **химические потенциалы** – частные производные термодинамических потенциалов по массе i -го компонента при постоянстве соответствующих независимых переменных. Химический потенциал равен приросту $F(G)$ при внесении в систему 1 моля данного компонента, если мы рассматриваем такую систему как бесконечно большое количество раствора определенного состава; при этом $V, T (p, T) = \text{const}$ (бесконечно большое количество раствора берется потому, что только в этом случае добавление в раствор 1 моля компонента не изменит состав раствора, то есть концентраций компонентов). Химический потенциал компонента раствора данного состава имеет определенное числовое значение; абсолютное его значение определить не умеем.

11.3. Уравнения Гиббса–Дюгема

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i.$$

$$\text{При } p, T = \text{const} \quad dG = \sum \mu_i dn_i.$$

Функция $G = G(n_1, n_2, \dots)$ обладает следующим свойством: если массы всех компонентов системы возрастают в одно и то же число раз, то и G возрастает в то же число раз (величина $G = U - TS + pV$ возрастает пропорционально массе, так как U, S, V возрастают пропорционально массе).

Таким образом, интегрируя вышеприведенное уравнение при постоянных соотношениях между массами (постоянный состав раствора), получим: $G = \sum \mu_i n_i$. При указанных условиях величины μ_i остаются постоянными в процессе нарастания массы, то есть при $p, T = \text{const}$ они зависят только от состава раствора и являются факторами интенсивности. Можно определить химический потенциал как изобарный потенциал системы, приходящийся на 1 моль компонента.

$$\begin{aligned} dG &= n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = \\ &= \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i. \end{aligned}$$

$$\text{При } p, T = \text{const} \quad \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (11.1)$$

Для бинарного раствора: $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$,

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2}d\mu_1 = -\frac{N_1}{N_2}d\mu_1, \quad (11.2)$$

где N_1, N_2 – мольные доли компонентов.

Уравнения (11.1)–(11.2) – уравнения Гиббса–Дюгема.

Пусть фазы находятся в равновесии; $p, T = \text{const}$. Переход массы dn_i компонента из фазы (') в фазу (') обуславливает изменение изобарного потенциала dG системы, которое складывается из изменений изобарных потенциалов обеих фаз:

$$\begin{aligned} dG &= dG'' + dG', \\ dG &= \mu_i''dn_i'' + \mu_i'dn_i', \\ dn_i'' &= -dn_i', \\ dG &= \mu_i''dn_i'' - \mu_i'dn_i'' = (\mu_i'' - \mu_i')dn_i'' = 0, \end{aligned}$$

(= 0, так как фазы находятся в равновесии) \Rightarrow

$$\mu_i'' - \mu_i' = 0, \quad \mu_i'' = \mu_i'.$$

Этот вывод можно распространить на множество фаз: **химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии, равны между собой.**

При отсутствии равновесия: $dG = (\mu_i'' - \mu_i')dn_i'' < 0$.

$$dn_i'' > 0, \quad \text{если } \mu_i'' < \mu_i'.$$

Таким образом, **компонент самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, в которой его химический потенциал меньше.** Переход будет продолжаться до тех пор, пока химические потенциалы компонента в обеих фазах не сравняются.

$G = G(n_1, n_2, \dots)$, причем эта функция обладает следующим свойством:

$$G(kn_1, kn_2, kn_3 \dots) = k G(n_1, n_2, n_3 \dots),$$

где k – некоторый множитель. Функции нескольких переменных, подчиняющиеся этому уравнению, называются **однородными (гомогенными) функциями**. Показатель степени множителя k в правой части уравнения – **показатель однородности** – в данном случае равен 1, и функция называется однородной функцией первого измерения. **Изобарный потенциал раствора – однородная функция масс первого измерения.**

11.4. Закон Рауля. Закон Генри.

Идеальные и предельно разбавленные растворы

Газообразная фаза, находящаяся в равновесии с жидким раствором (**насыщенный пар**), содержит в общем случае все компоненты раствора, и давление насыщенного пара равно сумме парциальных давлений компонентов. Однако часто отдельные компоненты нелетучи при данной температуре и практически отсутствуют в газовой фазе. Полное давление насыщенного пара и парциальные давления являются функциями T и состава раствора. При $T = \text{const}$ состояние бинарного раствора компонентов A и B определяется лишь одной переменной – концентрацией одного из компонентов. Удобной мерой концентрации является мольная доля:

$$N_1 + N_2 = 1.$$

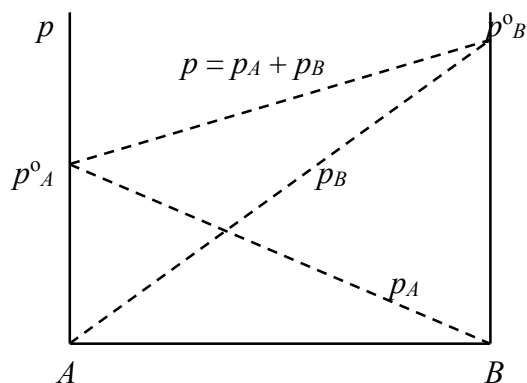


Рис. 6. Диаграмма давление пара – состав жидкости для двух жидкостей, смешивающихся во всех соотношениях

На рис. 6 изображена диаграмма p – состав для раствора двух жидкостей, смешивающихся во всех отношениях. p_A^0 и p_B^0 – давление пара чистых жидкостей. Состав насыщенного пара определяется мольной долей второго компонента в паре:

$$N'_2 = p_2 / p,$$

где p_2 – парциальное давление второго компонента; p – полное давление пара.

Если насыщенный пар является идеальным газом, то химические потенциалы компонентов пара определяются уравнением

$$\mu_i = G'_i(T) + RT \ln p_i; \mu_2 = G'_2(T) + RT \ln p_2.$$

Поскольку химические потенциалы компонента в равновесных фазах равны, то это уравнение имеет силу и для жидкого раствора. Для чистого жидкого второго компонента при той же температуре

$$\mu_2^0 = G'_2(T) + RT \ln p_2^0.$$

Получаем
$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln \frac{p_2}{p_2^0}.$$

При высоких температурах и давлениях насыщенный пар раствора не является идеальным газом, и химический потенциал компонента раствора будет определяться уравнением

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln \frac{f_2}{f_2^0},$$

где f_2 – парциальная летучесть второго компонента в растворе; f_2^0 – летучесть этого же компонента в виде чистой жидкости при той же температуре.

В простейшем случае зависимость парциального давления пара растворителя от состава бинарного раствора имеет вид

$$p_1 = p_1^0 N_1 = p_1^0 (1 - N_2) = p_1^0 (1 - N),$$

то есть изображается на диаграмме p – N прямой линией. **Закон Рауля:** относительное понижение парциального давления пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества.

$$N = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}. \quad (11.3)$$

Этот закон применим к растворам, насыщенный пар которых ведет себя как идеальный газ. Лишь немногие растворы подчиняются этому закону с достаточной точностью при любых концентрациях (то есть в интервале N от 0 до 1). Пока давление насыщенного пара невелико, отклонения от закона Рауля малы. Но при достаточно высоких температурах, когда давление насыщенного пара велико, уравнение становится неточным. В этих условиях термодинамические свойства газов целесообразно связывать с летучестями и закон Рауля выражать в следующей форме:

$$f_1 = f^{\circ}_1 N_1 = f^{\circ}_1 (1 - N), \quad N = \frac{f_1^{\circ} - f_1}{f_1^{\circ}}. \quad (11.4)$$

Растворы, следующие закону Рауля в форме уравнения (11.4) при всех концентрациях и всех температурах, называются **идеальными (совершенными) растворами**; они являются предельным, простейшим типом жидких растворов.

Для пара растворенного вещества должно соблюдаться уравнение, аналогичное вышеприведенному. Покажем это. Из уравнений (11.4) получаем

$$df_1 = f^{\circ}_1 d(1 - N) = -f^{\circ}_1 dN$$

и подставляем в уравнение Дюгема–Маргулеса:

$$d \ln f_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln f_1 = -\frac{1-N}{N} d \ln f_1 = -\frac{1-N}{N} \frac{df_1}{f_1} = \frac{1-N}{N} \frac{f_1^{\circ} dN}{f_1^{\circ}(1-N)} = \frac{dN}{N},$$

$$d \ln f_2 = \frac{dN}{N}, \quad \ln f_2 = \ln N + \ln k,$$

$$f_2 = kN. \quad (11.5)$$

Если раствор идеальный, то уравнение (11.5) справедливо для всех концентраций. При $N = 1$

$$f_2 = k = f^{\circ}_2, \quad f_2 = f^{\circ}_2 N.$$

В неидеальных растворах

$$k \neq f^{\circ}_2.$$

Для многокомпонентного идеального раствора

$$f_i = f^{\circ}_i N_i. \quad (11.6)$$

При невысоких температурах, когда парциальные давления компонентов невелики и летучести компонентов близки к их парциальным давлениям, возвращаемся к закону Рауля в форме уравнения (11.1), а уравнение (11.6) приобретает вид

$$p_2 = kN. \quad (11.7)$$

Уравнение (11.7) выражает **закон Генри**: парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле. Закон Генри найден опытным путем для растворов газов в жидкостях. Величина k называется **коэффициентом Генри**.

В идеальном растворе при малых давлениях насыщенного пара, когда $f_2 = p_2$, $k = p^{\circ}_2$,

$$p_2 = p^{\circ}_2 N. \quad (11.8)$$

В общем виде для многокомпонентного идеального раствора при невысоких p

$$p_i = p^{\circ}_i N_i. \quad (11.9)$$

Эти два уравнения отражают свойства парциальных давлений идеальных растворов при малых давлениях. Совокупность этих уравнений называется **объединенным законом Рауля–Генри**.

Полное давление пара идеального бинарного раствора

$$p = p_1 + p_2 = p^{\circ}_1 - (p^{\circ}_1 - p^{\circ}_2)N,$$

где p – линейная функция N .

Примеры идеальных растворов: смеси дибромпропан – дибромэтан, бензол – толуол, бензол – дихлорэтан, гексан – октан, смеси изотопов и пр.

В общем случае составы идеального раствора и его насыщенного пара не совпадают:

$$N' = \frac{p_2}{p} = \frac{p_2^{\circ} N}{p_1^{\circ} - (p_1^{\circ} - p_2^{\circ}) N},$$

где N' – концентрация второго компонента в паре. $N' = N$ при всех концентрациях только в том случае, если $p^{\circ}_1 = p^{\circ}_2$.

Во многих случаях давления пара растворителя при малых концентрациях остальных компонентов следуют закону Рауля и в растворах, не являющихся идеальными, то есть в сильно разбавленных растворах. Для них выполняется уравнение

$$p_1 = p^{\circ}_1 (1 - N)$$

и одновременно выполняется уравнение $p_2 = kN$, где $k \neq p^\circ_2$. Такие растворы называются **предельно разбавленными**.

Методами термодинамики можно показать, что при образовании идеальных растворов из чистых жидких компонентов теплота не поглощается и не выделяется, а объем раствора равен сумме объемов жидких компонентов (при растворении нет сжатия или расширения). Иначе говоря, энтальпия H и объем идеальных растворов являются аддитивными свойствами:

$$Q_p = \Delta H = 0, \Delta V = 0 \Rightarrow H = \sum n_i H^\circ_i, V = \sum n_i V^\circ_i.$$

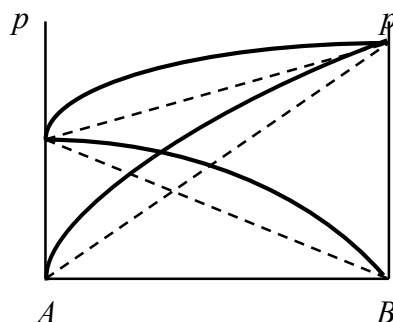
11.5. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля

Закон Рауля не выполняется для реальных растворов. Парциальные давления (или летучести) этих растворов больше или меньше давлений (или летучестей) паров идеальных растворов (рис. 7). Отклонения от закона Рауля в первом случае называются **положительными** (общее давление пара больше аддитивной величины), а во втором случае – **отрицательными** (общее давление пара меньше аддитивной величины).

Если отклонения от закона идеальных растворов велики, то кривая общего давления пара проходит через максимум или минимум. Чем ближе между собой давления насыщенного пара чистых жидкостей, тем меньшие отклонения от закона Рауля вызывают появление экстремума на кривой общего давления.

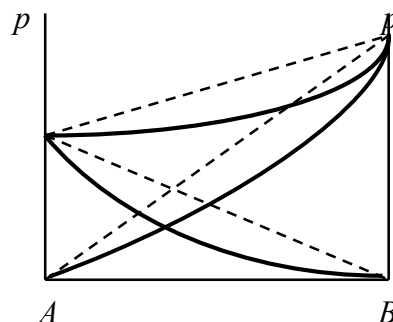
Положительные и отрицательные отклонения реальных растворов от закона Рауля обусловлены разными факторами. Если разнородные молекулы в растворе взаимно притягиваются с меньшей силой, чем однородные, то это облегчает переход молекул из жидкой фазы в газовую (по сравнению с чистыми жидкостями) и будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля. Усиление взаимного притяжения разнородных молекул в растворе (сольватация, образование водородной связи, образование химического соединения) затрудняет переход молекулы в газовую фазу и поэтому будут наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля.

Положительные отклонения



Азот – кислород
Ацетон – сероуглерод
Бензол – ацетон
Вода – метанол
Этанол – этиловый эфир

Отрицательные отклонения



Вода – HNO_3
Вода – HCl
Хлороформ – ацетон
Хлороформ – бензол
Хлороформ – этанол

Рис. 7. Диаграммы давление пара – состав жидкости для двух жидкостей, смешивающихся во всех соотношениях, в случае положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля

Процессы взаимного удаления однородных молекул при образовании раствора сопровождаются поглощением теплоты, поэтому в первом случае теплота смешения чистых компонентов будет положительной. Во втором случае, при более сильных взаимодействиях разнородных молекул, теплота смешения компонентов будет отрицательной. Таким образом, **знак отклонения от закона Рауля и знак теплоты смешения совпадают**.

Факторы, вызывающие положительные и отрицательные отклонения, могут действовать в растворе одновременно, поэтому наблюдаемые отклонения часто являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений. Одновременное действие противоположных факторов особенно наглядно проявляется в растворах, в которых знак отклонений от закона Рауля–Генри изменяется с изменением концентрации. Из сказанного вытекает, что отсутствие отклонения от закона Рауля или равенство нулю теплоты смешения при образовании раствора одного какого-либо состава не являются признаками того, что данные компоненты образуют идеальные растворы.

11.6. Диаграмма равновесия жидкость – пар в бинарных системах. Законы Коновалова

1. $T = \text{const}$, диаграмма равновесия бинарный раствор – пар

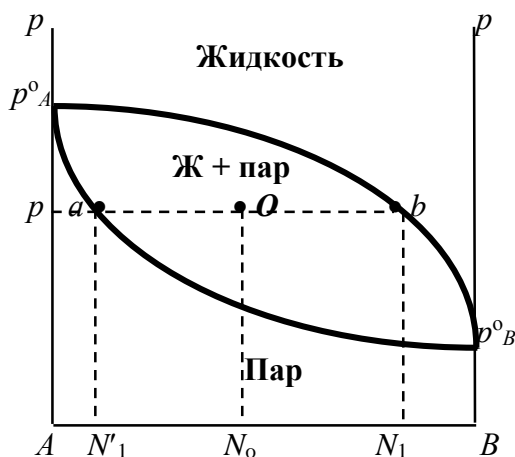


Рис. 8. Изотермическая диаграмма равновесия раствор – пар для двух жидкостей

Любая точка на плоскости характеризует валовый состав системы (координата N) и давление (координата p) и называется **фигуративной точкой**. Верхняя кривая отображает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости и называется **ветвь жидкости**; нижняя кривая – зависимость давления насыщенного пара от состава пара (**ветвь пара**). Этими кривыми плоскость диаграммы разделяется на три поля:

- верхнее поле охватывает значения N и p , при которых существует только одна жидкая фаза – раствор переменного состава;
- нижнее поле – газовая смесь переменного состава.

В этих полях любая точка изображает состояние однофазной системы. Среднее поле соответствует двухфазной системе раствор + насыщенный пар.

Рассмотрим точку O . Состав фаз определяется координатами точек, лежащих на пересечении изобары, проходящей через фигуративную точку системы, с кривыми давления пара. Точка a характеризует состав насыщенного пара, точка b – состав раствора.

2. $p = \text{const}$, диаграмма T кипения – состав раствора

Эта диаграмма имеет зеркально-подобный вид по отношению к диаграмме $P - N$, но подобие – качественное. Верхняя кривая – ветвь пара, нижняя – ветвь жидкости.

Проследим ход перегонки раствора двух жидкостей. N_0 – смесь исходного состава; нагреваем при постоянном внешнем давлении до кипения (кипение начнется при $T = t_1$; точка a_1). Первые порции пара (им отвечает точка b_1) имеют состав N'_1 . В процессе испарения (T повысилась до t_2) изменится состав жидкости (точка a_2) и состав пара (точка b_2); конденсация этого пара даст жидкую фракцию состава N'_2 . При дальнейшем испарении составы жидкости и пара снова изменятся и т.д. Составы жидкости будут изменяться по ветви жидкости до точки a_3 , составы пара – по ветви пара до точки b_3 , где состав пара станет равен N_0 . Кипение закончится при $T = t_3$; последняя капля жидкости будет иметь состав N_3 .

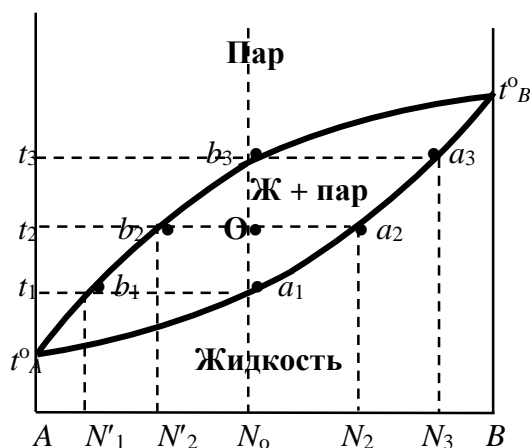


Рис. 9. Изобарная диаграмма температура кипения бинарного раствора – состав пара и состав жидкости

Для точки O:

$$\frac{m_{\text{пара}}}{m_{\text{жидк}}} = \frac{Oa_2}{Ob_2}$$

Количества (массы) сосуществующих жидкой и парообразной фаз могут быть определены графически, по **правилу рычага**: массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз. Это правило применимо для определения масс и в других диаграммах, отражающих равновесия в гетерогенных системах.

Первый закон Коновалова (формулировки):

1. Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает полное давление пара (то есть тем, который более летуч).

2. Повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение его относительного содержания и в парах.

Первый закон Коновалова справедлив для всех устойчивых растворов.

Значительные положительные и отрицательные отклонения растворов от закона Рауля приводят к появлению максимума или минимума на кривой полного давления пара (изобарные диаграммы $T_{\text{кип}}$ – состав имеют обратный вид: максимуму общего давления соответствует минимум $T_{\text{кип}}$ и наоборот) (рис. 10).

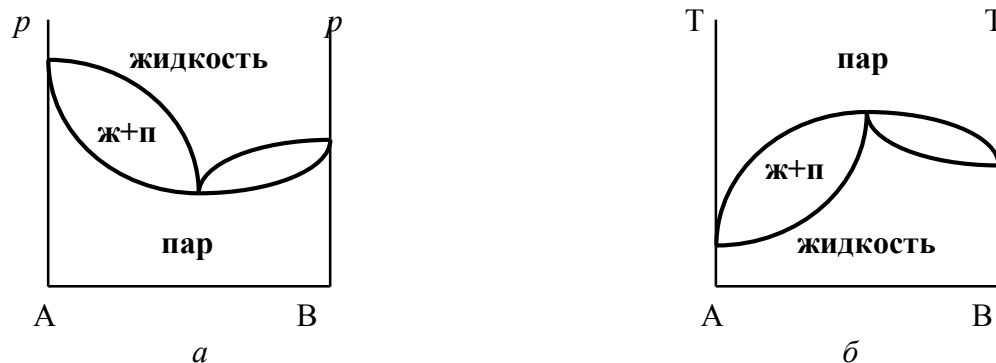


Рис. 10. Диаграммы: давление пара – состав (а) и температура кипения – состав (б) для бинарных растворов со значительными отклонениями от закона Рауля (азеотропных растворов)

Второй закон Коновалова: экстремумы на кривых полного давления пара (или $T_{\text{кип}}$) отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.

Законы Коновалова установлены экспериментально; их можно доказать с помощью уравнения Дюгема–Маргулеса.

По второму закону Коновалова, на диаграммах $p_{\text{пара}}$ (или $T_{\text{кип}}$), имеющих экстремумы, обе кривые – кривая пара и кривая жидкости – должны касаться в точке экстремума. С раствором, состав которого отвечает экстремуму, находится в равновесии пар такого же состава.

Очевидно, что состав таких растворов при перегонке не меняется, и они кипят при $T = \text{const}$. Такие растворы называются **азеотропными (нераздельно-кипящими)**.

11.7. Фракционная (дробная) перегонка. Разделение азеотропных растворов

Разделение раствора на компоненты перегонкой возможно благодаря различию в составах равновесных жидкости и пара. На диаграмме $T_{\text{кип}}$ – состав по мере выкипания в жидкой смеси все больше относительное содержание высококипящих компонентов; отгоняемая фракция относительно богаче более летучим компонентом (см. рис. 9). Повторяя фракционирование, соединяя близкие по составу фракции последовательных перегонки, постепенно увеличиваем массы крайних фракций конденсата и уменьшаем массы средних фракций и в конце концов приходим к чистым компонентам A и B .

В дефлегмационных и ректификационных колонках последовательные перегонки объединены в один автоматизированный процесс, приводящий к разделению компонентов жидкого раствора, – **ректификация**.

Разделение раствора на компоненты A и B путем перегонки невозможно, если они образуют **азеотропный раствор** (при определенном соотношении компонентов). Пусть диаграмма $T_{\text{кип}}$ – состав имеет минимум (см. рис. 10). Она состоит как бы из двух частей, каждая из которых аналогична диаграмме температура кипения – состав без экстремума. Перегонка раствора любого состава приведет к концентрированию в остатке одного из компонентов (A или B); в конденсате – азеотроп. В случае азеотропа с максимумом температуры кипения ректификация раствора приведет к обратным результатам: азеотроп останется в колбе, а в приемнике соберется чистый компонент.

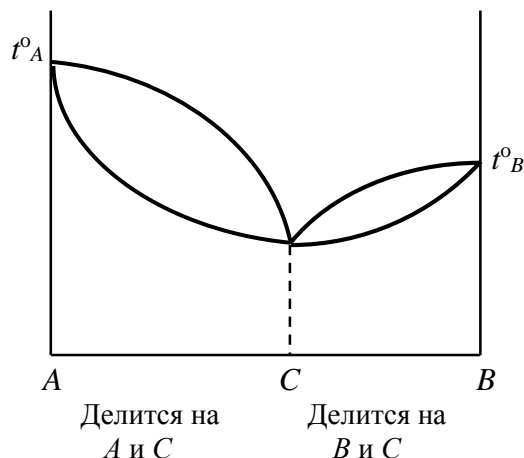


Рис. 11. Разделение азеотропных растворов перегонкой

Азеотропные растворы могут быть в отдельных случаях разделены на чистые компоненты особыми методами. Рассмотрим эти методы на примере азеотропа вода – этанол.

1. Химические методы (длительное кипячение раствора азеотропного состава с безводным хлористым кальцием; перегонка с металлическим натрием).

2. Возможно улучшить разделение с помощью перегонки при повышенном (пониженном) давлении. При атмосферном давлении $T_{\text{кип}}$ воды $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, этанола $78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, азеотропа (содержит 95,57 вес. % спирта) $78,15\text{ }^{\circ}\text{C}$; при $p = 100\text{ мм рт. ст.}$ содержание спирта в азеотропе возрастает до 99,6 мольн. %, $T_{\text{кип}}$ азеотропа $34,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Другой способ разделения азеотропного раствора путем перегонки – добавление третьего компонента. В систему вода + этанол добавить бензол, образуется двухфазная система, кипящая при $64,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($p = 1\text{ атм}$). Остаток после отгонки – абсолютный спирт.

11.8. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей

Существует три случая взаимной растворимости при смешении двух жидкостей:

- 1) жидкости смешиваются в любых соотношениях, образуя гомогенную систему (вода – метанол, вода – этанол, вода – ацетон);
- 2) жидкости практически не смешиваются друг с другом (вода – бензол, вода – ртуть);
- 3) ограниченная взаимная растворимость жидкостей (вода – фенол, вода – эфир, вода – анилин).

Рассмотрим диаграмму T – состав ($p = \text{const}$): **кривая расслоения (бинодальная кривая)** делит диаграмму на две области: область гомогенную (раствор) и область существования двух фаз (насыщенный раствор воды в феноле и насыщенный раствор фенола в воде; т. N_0 , N_2 , N_1) (рис. 12). Состав насыщенных растворов зависит от температуры и давления.

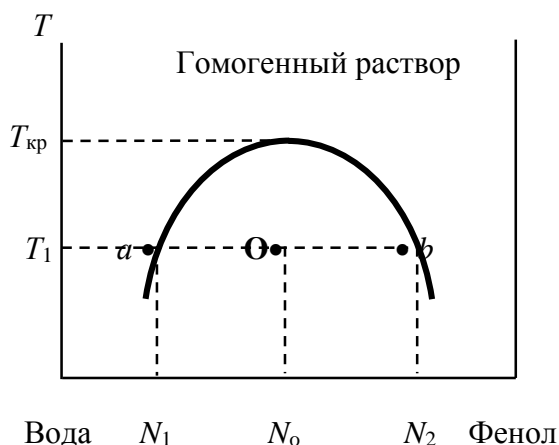


Рис. 12. Диаграмма температура – состав для бинарной системы, компоненты которой ограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии

Фигуративные точки, выражающие составы двух равновесных фаз, называются **сопряженными точками** (т. a и b). Линии, соединяющие сопряженные точки, называются **нодами (коннодами)** (линия aOb ; проходит через т. O – фигуративную точку системы). К этой системе приложимо правило рычага.

Во многих случаях соприкасающиеся жидкости остаются лишь частично взаимно растворимыми при всех изменениях температуры. Но в ряде систем (как и в рассмотренном случае фенол – вода) с ростом температуры взаимная растворимость увеличивается, интервал расслаивания уменьшается, и при температуре выше некоторой $T_{кр}$ жидкости смешиваются во всех соотношениях. $T_{кр}$ – **верхняя критическая температура растворения жидкостей**.

В некоторых случаях наблюдаются **нижние критические температуры растворения** (например, в системе вода – триэтиламин, рис. 13, a), когда взаимная растворимость увеличивается при понижении температуры. Есть системы, у которых полная смешиваемость достигается и при повышении, и при понижении температуры (есть верхняя и нижняя критические температуры растворения, см. рис. 13, b): вода – никотин.



Рис. 13. Диаграммы температура – состав для двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью: a – система имеет нижнюю критическую температуру растворения; b – система имеет две критические температуры растворения

Алексеев установил правило прямолинейного диаметра, согласно которому середины отрезков, соединяющих фигуративные точки равновесных растворов, образуют прямую линию, проходящую через максимум (минимум) границы области расслаивания. Правило позволяет найти критические температуры, однако оно – довольно грубое приближение, и соблюдается лишь при условии, что состав выражен в весовых процентах.

11.9. Растворимость газов в жидкостях

Газ не может растворяться в жидкости беспрельдно. При некоторой концентрации газа (при данных p и T) устанавливается равновесие раствор – газ (образуется **насыщенный раствор**). *Растворимость газа* (то есть количество газа, растворенного в единице объема раствора, который находится в равновесии с газообразной фазой) зависит от целого ряда факторов, прежде всего от температуры и парциального давления газа. Рассмотрим эти факторы.

1. Влияние парциального давления газа. Растворимость газа увеличивается с ростом давления. Если газ малорастворим в данной жидкости и его давление невелико, то растворимость газа (q ; г/л или моль/л) пропорциональна его давлению:

$$\frac{q}{p} = K',$$

это выражение *закона Генри*, найденного опытным путем. K' – мера растворимости газа в жидкости. Это уравнение есть иная форма уже рассмотренного ранее уравнения Генри

$$p_2 = kN.$$

Выразим весовое количество g_2 растворенного газа, находящегося во всем объеме V раствора, через объем, занимаемый газом при тех же p и T . По уравнению Менделеева–Клапейрона

$$g_2 = \frac{M_2}{RT} pV_r, \quad q = \frac{g_2}{V},$$

$$\frac{q}{p} = \frac{g_2}{pV} = \frac{M_2}{RT} pV_r \cdot \frac{1}{pV} = \frac{M_2}{RT} \cdot \frac{V_r}{V} = K',$$

$$\frac{V_r}{V} = K' \frac{RT}{M_2} = \alpha,$$

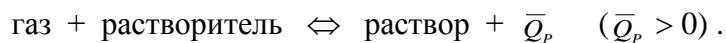
где α – **коэффициент растворимости газа** – показывает, сколько объемов газа растворяется в 1 объеме раствора при данной температуре; α зависит от T , но не зависит от давления (для идеальных и предельно разбавленных растворов идеальных газов).

Растворимость газа может быть также выражена в объемах газа, приведенных к 0 °C:

$$\beta = \frac{V_r^0}{V} = \frac{V_r}{V} \cdot \frac{273}{T} = \alpha \cdot \frac{273}{T},$$

где β – **коэффициент поглощения газа** – так же, как и α , не зависит от давления в границах применимости закона Генри.

2. Влияние температуры. Растворение газов в жидкостях сопровождается, как правило, выделением теплоты (исключением являются растворы водорода и инертных газов в органических растворителях, которые образуются с поглощением теплоты). Поэтому растворимость газов при данном p , как правило, уменьшается с ростом T (согласно принципу Ле-Шателье):



3. Влияние природы растворителя и природы газа. Идеальная растворимость газа, то есть растворимость его в идеальном растворе, может быть вычислена по закону Рауля–Генри:

$$N = \frac{f_2}{f_2^o}; \text{ если } f_2 = p_2 = 1 \text{ атм, то } N = \frac{f_2}{f_2^o} = \frac{p_2}{p_2^o} = \frac{1}{f_2^o},$$

f_2^o – летучесть насыщенного пара сжиженного газа при той же T , при которой определяется растворимость.

Из этого уравнения вытекает, что *идеальная растворимость газа не зависит от природы растворителя*; ее зависимость от давления выражается графически прямой линией.

В растворах, близких к идеальным, а тем более в растворах с положительными отклонениями летучесть растворенного газа резко возрастает с увеличением его концентрации (f_2^o велико) и уже при малых значениях концентрации достигает внешнего давления. Поэтому растворимость газов, образующих идеальные растворы или растворы с положительными отклонениями, при обычных давлениях мала. Значительно больше растворимость газов, образующих растворы с отрицательными отклонениями.

Большие положительные отклонения характерны для водных растворов постоянных неполярных газов (H_2 , N_2 , O_2 , CO), а также для растворов этих газов в органических растворителях. Хотя растворимость этих газов в органических растворителях много больше, чем в воде, но она не достигает идеального значения. Газы с полярными молекулами сравнительно мало растворимы в неполярных и малополярных жидкостях.

Большие отрицательные отклонения и, следовательно, очень большие растворимости SO_2 и NH_3 в водных растворах объясняются химическим взаимодействием с водой.

В растворах газов легко достигается *пресыщение*, то есть концентрация газа в растворе может быть больше равновесной концентрации насыщенного раствора. Для образования пересыщенного раствора необходимо быстро изменить внешние параметры, например, повысить температуру или понизить давление. Пресыщение медленно устраняется путем образования пузырьков выделяющегося газа на твердых поверхностях. Этот же процесс идет быстро при резком уменьшении давления.

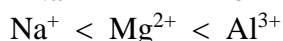
4. Влияние присутствия третьих компонентов в газовой смеси и в растворе. При небольших давлениях (в области закона Генри) компонент газовой смеси растворяется в жидкости независимо от других компонентов, в соответствии со своим парциальным давлением и коэффициентом растворимости. Состав растворенной газовой смеси отличается от состава газовой смеси над раствором. Относительное содержание более растворимых газов в растворе будет больше, чем в газовой смеси.

Присутствие в растворе третьего компонента влияет на растворимость газов. В солевых растворах растворимость газов, как правило, меньше, чем в чистой воде. Зависимость растворимости газа в водном растворе соли от концентрации соли (c) выражается **формулой Сеченова** (рис. 14):

$$\lg \frac{N}{N_o} = -kc,$$

где N и N_o – мольная доля газа в солевом растворе с концентрацией c и мольная доля в растворе в чистой воде (при одинаковых p газа и T); k – константа, характерная для данной соли.

Высаливающее влияние отдельных ионов растет с их зарядом и уменьшается с увеличением радиуса:



Лиотропные ряды ионов

Высаливающее влияние объясняется в основном тем, что ионы притягивают молекулы воды (гидратация ионов) и не притягивают неполярные и малополярные молекулы газов. Происходит связывание части воды, которая не будет являться растворителем, поглощающим газ.

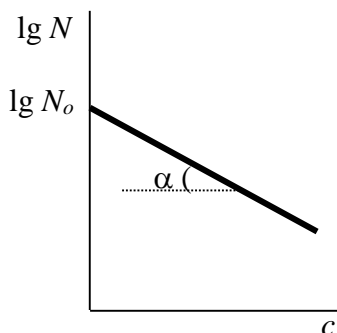


Рис. 14. Зависимость растворимости газа в водном растворе соли от концентрации соли c

$$\lg N = -kc + \lg N_o,$$

$$\operatorname{tg} \alpha = k.$$

11.10. Криоскопия

(понижение температуры замерзания растворов нелетучих веществ)

Раствор не затвердевает целиком при одной температуре. Кристаллы начинают выделяться при одной температуре; по мере понижения T количество кристаллов растет и, наконец, раствор отвердевает. Затвердевание раствора происходит в интервале температур.

Температура начала кристаллизации (то есть та температура, при которой начинается образование кристаллов) – это не что иное, как температура, при которой этот раствор становится насыщенным относительно твердого растворителя. При этой температуре раствор и твердый растворитель находятся в равновесии и давления насыщенного пара растворителя над раствором и над твердым растворителем должны быть равны. Так как давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем при той же T , то раствор будет затвердевать при более низкой T , чем растворитель. Это видно на рис. 15.

p

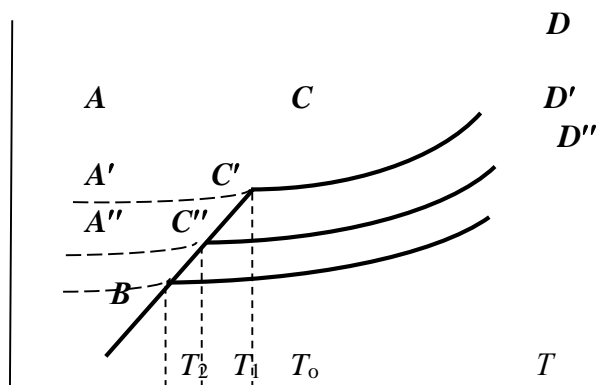


Рис. 15. Зависимость давления насыщенного пара над растворителем (твердым и жидким) и над растворами различной концентрации

Кривая BC показывает зависимость давления насыщенного пара чистого твердого растворителя от T ; AD – зависимость давления насыщенного пара чистого жидкого растворителя от T ; $A'D'$, $A''D''$ – давление пара растворителя над растворами нелетучего вещества с концентрациями $N' < N''$. Точки пересечения этих кривых (точки C , C' , C'') – это температуры начала затвердевания чистого жидкого растворителя (T_0) и растворов (T_1 , T_2 ...). Видно, что понижение температуры начала затвердевания становится более значительным по мере увеличения концентрации раствора.

Найдем количественную зависимость между понижением температуры начала затвердевания раствора и его концентрацией. Уравнение для идеальной растворимости твердых веществ имеет вид (N – концентрация растворенного вещества):

$$\ln N = -\frac{\Delta H_{2,пл}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right).$$

Применим это уравнение к чистому твердому растворителю: подставим концентрацию растворителя $N_1 = 1 - N$ и его теплоту плавления $\Delta H_{1, \text{пл}}$:

$$\ln(1 - N) = - \frac{\Delta H_{1, \text{пл}}}{R} \frac{T_o - T_1}{T_o T_1};$$

$$T_o - T_1 = \Delta T_{\text{зам}} = - \frac{RT_o T_1}{\Delta H_{1, \text{пл}}} \ln(1 - N).$$

Поскольку величина N достаточно мала, можно разложить \ln в ряд и ограничиться первым членом разложения:

$$-\ln(1 - N) = N + \frac{N^2}{2} + \dots$$

Так как ΔT мала, то $T_o \cdot T_1 \approx T_o^2$. Тогда $\Delta T = \frac{RT_o^2}{\Delta H_{1, \text{пл}}} \cdot N$.

В разбавленных растворах $N = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}$,

где M_1 и M_2 – молекулярный вес компонентов; g_1 и g_2 – их весовые количества в растворе.

Положим, $g_1 = 1000$ г, тогда $g_2/M_2 = m$ – моляльность раствора. Получим

$$\Delta T \approx \frac{RT_o^2}{\Delta H_{1, \text{пл}}} \cdot \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2} = \frac{RT_o^2}{\Delta H_{1, \text{пл}}} \cdot \frac{M_1 m}{1000} = \frac{RT_o^2}{L_{1, \text{пл}} \cdot 1000} m,$$

где $L_{1, \text{пл}} = \Delta H_{1, \text{пл}} / M_1$ – удельная теплота плавления растворителя.

$$\Delta T_{\text{зам}} = Km.$$

Константа K зависит только от свойств чистого растворителя и характерна для данного растворителя. Физический смысл K : она равна понижению температуры затвердевания одномоляльного раствора. « K » называют **молекулярным понижением точки затвердевания раствора** или **криоскопической константой**. Уравнение

$$\Delta T_{\text{зам}} = Km = K \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}$$

дает возможность определить молекулярный вес M_2 растворенного вещества по понижению точки затвердевания ΔT раствора этого вещества.

Изучение температур затвердевания растворов называют **криоскопией**, а метод определения молекулярных весов – **криоскопическим**. Для повышения точности измерения ΔT удобно пользоваться растворителями с высокими значениями K (камфарой или камфеном – метод Раста).

$K =$	1,86	4,9	3,9	7,4	40
	вода	бензол	уксус. к-та	фенол	камфара

Правильные результаты получаются только при отсутствии диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества в разбавленном растворе. Если молекулярный вес известен из других данных, то по $\Delta T_{\text{зам}}$ можно получить степень диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества.

11.11. Эбуллиоскопия

(повышение точки кипения растворов нелетучих веществ)

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Так как пар раствора нелетучего вещества содержит лишь чистый растворитель, то в соответствии с законом Рауля давление насыщенного пара такого раствора всегда меньше давления насыщенного пара чистого растворителя при той же температуре (рис. 16), и, следовательно, раствор должен кипеть при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

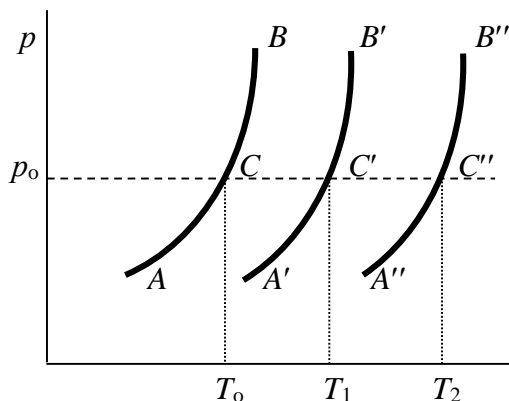


Рис. 16. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над чистым растворителем и над растворами различной концентрации

Кривая AB – зависимость давления насыщенного пара чистого растворителя от T ; $A'B'$, $A''B''$ – зависимость давления насыщенного пара растворов разной концентрации от T , $N'' > N'$. Видно: чем больше N (молярная доля растворенного вещества в растворе), тем больше $\Delta T = T - T_0$. Пусть раствор предельно разбавлен, так что он подчиняется закону Рауля. Найдем количественную зависимость ΔT от концентрации раствора при давлении насыщенного пара, равном постоянному внешнему давлению:

$$p_1 = p_1^0 \cdot N_1 = p_0 = \text{const.}$$

Логарифмируем и дифференцируем это уравнение:

$$\frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{d \ln p_1^0}{dT} + \frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{d \ln p_0}{dT} = 0 \quad (\text{если } p_0 = 1 \text{ атм}).$$

В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\begin{aligned} \frac{d \ln p_1^0}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} = \frac{d \ln N_1}{dT} = -\frac{d \ln(1-N)}{dT}; \\ \int_0^N d \ln(1-N) &= \int_{T_0}^T -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} dT. \end{aligned}$$

$\Delta H_{\text{исп}} = \text{const}$ в небольшом интервале температур, тогда

$$\ln(1-N) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}(T-T_0)}{RT_0 T}.$$

Поскольку величина N достаточно мала, можно разложить \ln в ряд и ограничиться первым членом разложения:

$$-\ln(1-N) = N + \frac{N^2}{2} + \dots$$

Так как ΔT мала, то $T_0 \cdot T_1 \approx T_0^2$. Тогда

$$N = \frac{\Delta H_{\text{исп}}(T-T_0)}{RT_0^2}; \quad \Delta T_{\text{кип}} = T - T_0 = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} N.$$

В разбавленных растворах

$$N = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2},$$

где M_1 и M_2 – молекулярный вес компонентов; g_1 и g_2 – их весовые количества в растворе.

Положим, $g_1 = 1000$ г, тогда $g_2/M_2 = m$ – моляльность раствора. Получим

$$\Delta T_{\text{кип}} \approx \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \cdot \frac{M_1 m}{1000} = \frac{RT_0^2}{L_{\text{исп}} \cdot 1000} m,$$

где $L_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/M_1$ – удельная теплота испарения растворителя.

$$\Delta T_{\text{исп}} = E m = E \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}.$$

E – постоянная, характерная для данного растворителя, не зависит от природы растворенного вещества, называется **эбуллиоскопической постоянной**. Физический смысл E : равна повышению температуры кипения одномолярного раствора; иначе E называют **молекулярным повышением точки кипения**. В действительности при $m \sim 1$ уравнение перестает быть правильным из-за введенных математических упрощений и отклонений от закона Рауля.

Приведенное уравнение дает возможность вычислять молекулярный вес растворенного вещества M_2 , если известно повышение температуры кипения раствора определенной весовой концентрации. Метод определения M_2 по уравнению называют **эбуллиоскопией (эбуллиометрией)**.

$E = 0,529$	2,61–2,64	1,48	2,4	6,09	5,5
вода	бензол	ацетон	этиловый эфир	камфара	CCl_4

Определение молекулярных весов криоскопическим методом является более точным, чем их определение эбуллиоскопическим методом.

11.12. Осмотическое давление

Все ранее рассмотренные явления в растворах относились к равновесным состояниям каждой гомогенной фазы переменного состава (раствора) и к равновесиям раствора с другими фазами (пар, твердое вещество). *Равновесие осуществляется при равенстве T и p во всех частях всех фаз, составляющих систему, и при постоянстве состава во всех участках одной фазы.* При наличии же разностей химических потенциалов компонентов между участками одной фазы или между разными фазами эти компоненты диффундируют в направлении падения своего химического потенциала до тех пор, пока не будут достигнуты одинаковый состав во всех участках внутри каждой фазы и равновесное распределение компонентов между фазами. *Необходимым условием достижения такого равновесия является возможность свободного перехода всех компонентов из одного участка каждой фазы в другой и из одной фазы в другую.*

Иная картина наблюдается в тех случаях, когда отдельные части системы разделены перегородками, которые непроницаемы для одних компонентов (например, растворенного вещества) и проницаемы для других (например, для растворителя). Простыми примерами таких полупроницаемых перегородок являются кожа, пергамент и другие животные и растительные ткани.

Рассмотрим рис. 17. Сосуд 1 содержит водный раствор какого-либо вещества; закрыт внизу полупроницаемой перегородкой. Сосуд 1 помещен в сосуд 2 с водой. Вода будет проходить из сосуда 2 в сосуд 1. Такой самопроизвольный переход воды (или растворителя) через полупроницаемую перегородку в раствор называется **осмосом**. Сила (на единицу площади), заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую перегородку в раствор (находящийся при том же внешнем давлении, что и растворитель), называется **осмотическим давлением**.

Вследствие осмоса уровень раствора в сосуде 1 повышается, создавая дополнительное давление, которое препятствует осмосу. При некоторой высоте h столба жидкости в сосуде 1 дополнительное давление достигает такой величины, при которой осмос прекращается, то есть устанавливается равновесие между раствором данной концентрации и чистым растворителем, разделенными полупроницаемой перегородкой.

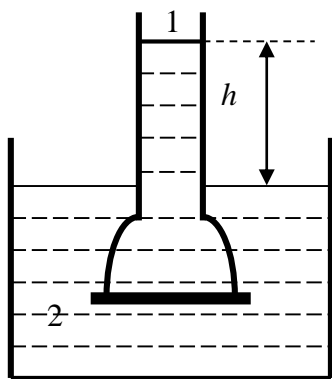


Рис. 17. Модель системы для наблюдения и измерения осмотического давления раствора

Таким образом, равновесию между раствором заданной концентрации и чистым растворителем соответствует определенное гидростатическое давление в сосуде с раствором. Это давление равно осмотическому давлению и отличается от него только знаком. Поскольку реально измеряемой величиной является именно гидростатическое давление, можно и само осмотическое давление определить как *дополнительное давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление в него (или удаление из него) растворителя через полупроницаемую перегородку*.

Впервые осмотическое давление (π) измерил Пфефер (1877). Вант-Гофф показал (1886), что в разбавленных растворах зависимость осмотического давления от концентрации раствора совпадает по форме с законом Бойля–Мариотта для идеальных газов.

Для растворов с концентрациями $c \leq 0,3$ моль/л $\pi V = 22,6$ л · атм/моль (для идеальных газов $pV = 22,4$; V – объем, заключающий 1 моль растворенного вещества); при более высоких концентрациях πV растет. Зависимость π от T : $\pi \sim T$. Рассмотренные закономерности осмотического давления разбавленных растворов охватываются *уравнением Вант-Гоффа*:

$$\pi = cRT,$$

где c – молярная концентрация,
$$c = \frac{n_2}{V} = \frac{g_2}{M_2 V}.$$

Таким образом, осмотическое давление разбавленных растворов численно равно тому давлению, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора.

11.13. Коллигативные свойства растворов

Величина π разбавленных растворов пропорциональна числу молекул всех веществ, растворенных в данном объеме раствора, и не зависит от природы растворенных веществ. Это же относится и к величинам некоторых других свойств разбавленных растворов: относительному понижению давления пара растворителя, $\Delta T_{\text{зам}}$, $\Delta T_{\text{кип}}$. Все эти свойства разбавленных растворов носят название *коллигативных свойств*.

Величины коллигативных свойств прямо пропорциональны друг другу. Каждая из них может быть использована для определения молекулярного веса M растворенного вещества; определение возможно только при отсутствии ассоциации или диссоциации растворенного вещества в растворе. Ассоциация молекул растворителя и сольватация (присоединение молекул растворителя к молекулам растворенных веществ) не препятствуют определению M растворенного вещества в разбавленных растворах.

Измерение осмотического давления как метод определения молекулярной массы нашло лишь ограниченное применение, главным образом для определения молекулярного веса высокомолекулярных соединений.

Вопросы

1. Что называется насыщенным паром жидкости?
2. Дайте определение идеальных и предельно разбавленных растворов. В чем сходство и в чем различие этих растворов?
3. Что называется температурой кипения разбавленного раствора нелетучего вещества в летучем растворителе?
4. Что называется температурой замерзания разбавленного раствора?
5. Как изменяется свободная энтальпия в процессе растворения бензола в толуоле при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$?
6. Как зависит от температуры теплота испарения жидкости? Ответ аргументируйте.
7. Дайте графическую зависимость теплоты испарения жидкости от температуры. Объясните, почему эта зависимость имеет именно такой характер.
8. Требуется графически рассчитать теплоту испарения жидкости при данной температуре. Начертите график, которым нужно воспользоваться, и приведите соответствующую расчетную формулу.
9. Сформулируйте закон Рауля. Какие растворы называются идеальными?
10. Приведите математическое выражение закона Генри (в применении к бинарным жидким растворам) и укажите физический смысл константы Генри.
11. Запишите объединенный закон Рауля–Генри. Какова область его применимости?
12. Совпадают ли в общем случае составы идеального бинарного раствора и его насыщенного пара? Докажите.
13. Какими факторами обусловлены положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?
14. Благодаря какому свойству бинарных жидких растворов становится возможным разделение раствора на чистые жидкие компоненты путем перегонки? Ответ подтвердите диаграммой.
15. Как изменится давление насыщенного пара водного раствора ацетона по сравнению с чистой водой?
16. Как изменяется температура кипения бензола в толуоле по мере увеличения концентрации раствора? Дайте объяснение.
17. Какие свойства растворов называются коллигативными? Какую информацию можно получить, измеряя коллигативные свойства?
18. Как изменяется понижение давления насыщенного пара Δp разбавленного раствора нелетучего вещества в летучем растворителе при повышении температуры?
19. Как зависит от температуры относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором?
20. Как влияет диссоциация растворенного вещества на давление насыщенного пара над разбавленным раствором нелетучего вещества в летучем растворителе? Что является мерой этого влияния?
21. При температуре 315 К давление насыщенного пара над этилацетатом и над циклогексаном одинаково. Одинаковое количество молей нелетучего вещества растворено в одинаковом количестве по весу циклогексана и этилацетата (растворы бесконечно разбав-

ленные). Будут ли отличаться понижения давления насыщенного пара Δp над этими растворами?

22. Как изменится температура замерзания системы, если в данной жидкости как в растворителе приготовить разбавленный раствор нелетучего вещества? Покажите это на графике.

23. Что происходит с температурой замерзания разбавленного идеального раствора нелетучего вещества в летучем растворителе при повышении концентрации раствора? Покажите на графике.

24. Имеются два водных раствора: электролита и неэлектролита с одинаковой молярной концентрацией. Укажите, в каком соотношении находятся величины изменения температуры замерзания этих растворов.

25. Криоскопические постоянные воды, бензола и камфары соответственно равны 1,86; 5,16; 40,0. Какой из этих растворителей и почему предпочтительнее использовать для наиболее точного определения молекулярной массы нелетучего вещества криоскопическим методом?

26. Чем определяется величина криоскопической постоянной?

27. От каких параметров зависит величина эбуллиоскопической постоянной?

28. Как изменяется эбуллиоскопическая константа при увеличении давления?

29. Какой метод определения молекулярной массы растворенного вещества является более точным: криоскопический или эбуллиоскопический? Ответ аргументируйте.

30. Дайте формулу для подсчета осмотического давления раствора π . К каким растворам применима эта формула?

31. В каком соотношении находятся величины осмотического давления двух водных растворов: раствора глюкозы и раствора сульфата натрия равной молярной концентрации?

32. Как влияет диссоциация растворенного вещества на свойства разбавленного раствора (давление насыщенного пара, осмотическое давление, температура замерзания, температура кипения)?

33. Как зависит растворимость газов от давления?

34. Как зависит растворимость газов от температуры?

35. Как зависит растворимость газов в жидкостях от природы растворителя и природы газа?

36. Как зависит растворимость газов в жидкостях от присутствия третьих компонентов в газовой фазе или в растворе?

37. Каково термодинамическое условие фазового равновесия?

38. Как изменяется температура плавления вещества с ростом давления? Ответ аргументируйте.

39. Укажите, в каком случае температура плавления вещества при повышении давления уменьшается.

40. Путем анализа уравнения Клапейрона–Клаузиуса объясните, почему давление насыщенного пара над жидкостью и твердым телом растет при увеличении температуры.

41. Под давлением $26,6 \cdot 10^3$ Па циклогексан и этилацетат кипят при одинаковой температуре. Чем можно объяснить, что при нормальном давлении температура кипения циклогексана выше температуры кипения этилацетата на $3,6^\circ\text{C}$?

42. При нормальном давлении температура кипения трифторхлорметана и циклогексана почти одинаковые. Теплота испарения циклогексана вдвое больше теплоты испарения трифторхлорметана. Будут ли эти жидкости кипеть при одинаковой температуре при перегонке под вакуумом, если создать одинаковое разряжение?

43. Что называется температурой тройной точки?

44. Какими точками начинается и заканчивается кривая зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры?

45. Объясните, почему кривая возгонки на диаграмме состояния вещества имеет более крутой наклон, чем кривая испарения?

46. Сформулируйте законы Коновалова. Можно ли доказать эти законы, установленные опытным путем, методами термодинамики?

47. Какие растворы называются азеотропными?

48. Что такое ректификация? Благодаря какому свойству растворов возможен этот процесс?

49. Что такое кривая расслоения? Какая точка на этой кривой называется критической и с помощью какого правила ее можно найти?

50. Что такое экстракция? От чего зависит эффективность экстракции?

12. Способы выражения концентрации растворов

Концентрации могут быть выражены различными способами. Введем обозначения:

g_1, g_2, \dots, g_i – массы компонентов, выраженные в граммах (весовые количества); $\sum g_i$ – сумма масс компонентов; n_1, n_2, \dots, n_i – число молей компонентов, $\sum n_i$; V_1, V_2, \dots, V_i – объемы чистых компонентов; V – объем раствора.

Индекс «1» относится к растворителю в тех случаях, когда его можно однозначно назвать.

Некоторые способы выражения концентрации растворов

1. Количества веществ относятся к известному количеству раствора

1.1. *Весовая (массовая) доля* – масса компонента в единице массы раствора:

$$G_i = \frac{g_i}{\sum g_i}.$$

Весовой (массовый) процент – масса компонента в 100 единицах массы раствора:

$$P_i = 100G_i = \frac{g_i}{\sum g_i} \cdot 100 \%.$$

Весовая доля и весовой процент – два разных способа выражения концентрации, хотя в современной средней школе учащихся приучают к мысли, что это одно и то же, и обозначают одной и той же греческой буквой ω .

1.2. *Мольная доля* – число молей компонента в 1 моле раствора:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (\sum N_i = 1).$$

Мольные доли наиболее удобны при термодинамическом изучении растворов.

Мольный процент: $N_i \cdot 100 \%$.

1.3. *Объемная доля* – объем чистого компонента в единице объема раствора:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}.$$

Объемный процент: $\varphi_i \cdot 100 \%$.

1.4. *Мольно-объемная концентрация* – число молей компонента в единице объема раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V}.$$

Если $V = 1$ л, то это **молярность**.

1.5. *Эквивалентно-объемная концентрация* – число г-экв компонента в единице объема раствора; если $V = 1$ л, то это **нормальность**.

1.6. *Титр* – содержание компонента (в граммах) в 1 мл раствора.

2. Количества веществ относятся к известному количеству растворителя

2.1. *Мольное отношение* – число молей компонента в расчете на 1 моль другого компонента, обычно растворителя:

$$r_i = \frac{n_i}{n_1}.$$

2.2. *Мольно-весовое отношение* – число молей компонента в расчете на известное весовое количество другого компонента, обычно растворителя. Если это число молей компонента в 1000 г растворителя, то концентрация называется **моляльность**:

$$m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{g_1} = \frac{n_i \cdot 1000}{n_1 \cdot M_1}.$$

При переходе от объемных единиц концентрации на весовые или молярные (и обратно) надо знать плотность раствора. Следует помнить, что только в очень разбавленных растворах концентрации, выраженные в различных единицах, пропорциональны между собой.

Задачи

Пример. Выразите концентрацию водных растворов солей различными способами:

а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (30 % мас., плотность 1,259 г/мл) через молярность, моляльность, нормальность и молярные доли.

Из условия задачи следует, что в 100 г раствора содержится 30 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, тогда

$$\begin{aligned} n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} &= \frac{m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}}{Mr_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{30}{164} = 0,183 \text{ моль}; \\ V_{\text{р-ра}} &= \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{100}{1,259} = 79,43 \text{ мл} = 0,07943 \text{ л}; \\ M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} &= \frac{n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}}{V_{\text{р-ра}}} = 2,304 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Фактор эквивалентности $f_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{1}{2}$, тогда молекулярная масса эквивалента:

$$\begin{aligned} Mr_{f \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2} &= \frac{1}{2} \cdot Mr_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{164}{2} = 82 \text{ г/моль}; \\ n_{\text{г-экв Ca}(\text{NO}_3)_2} &= \frac{30}{82} = 0,366 \text{ г-экв}; \\ N_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} &= \frac{n_{\text{г-экв}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,366}{0,07943} = 4,61 \text{ г-экв/л}. \end{aligned}$$

В 100 г раствора содержатся 30 г или 0,183 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 70 г H_2O , тогда моляльностью раствора будет количество вещества $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, приходящееся на 1000 г растворителя.

$$m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \cdot 1000}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{0,183 \cdot 1000}{70} = 2,614 \text{ моль/кг}.$$

Ответ: $M = 2,304$ моль/л; $m = 2,614$ моль/кг; $n = 4,61$ г-экв/л; $N = 0,045$.

б) FeCl_3 ($M = 1,900$ моль/л, плотность 1,234 г/мл) через массовые проценты, нормальность, моляльность и молярные доли.

Фактор эквивалентности $f_{\text{FeCl}_3} = \frac{1}{3}$, тогда $H = 3 \cdot M = 5,7$ г-экв/л.

Согласно условию задачи, 1,9 моль или $1,9 \cdot 162,5 = 308,75$ г FeCl_3 содержится в 1 л или $1000 \cdot 1,234 = 1234$ г раствора, в котором $1234 - 308,75 = 925,25$ г растворителя (H_2O). Следовательно, моляльность раствора можно рассчитать следующим образом:

$$m_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3} \cdot 1000}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{1,9 \cdot 1000}{925,25} = 2,05 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Если выразить концентрацию раствора через массовые проценты, получим

$$P_{\text{FeCl}_3} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% = 25 \%.$$

Тогда молярный процент или молярную долю FeCl_3 в растворе можно рассчитать как

$$N_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{FeCl}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,9}{1,9 + \frac{925,25}{18}} = 0,0356.$$

Ответ: $P = 25$ % мас.; $n = 5,700$ г-экв/л; $m = 2,05$ моль/кг; $N = 0,0356$.

в) FeSO_4 ($m = 1,65$ моль/кг, плотность 1,213 г/мл) через массовые проценты, нормальность, молярность и молярные доли.

Согласно условию задачи, в 1 кг H_2O растворено 1,65 моль или $1,65 \cdot 152 = 250,8$ г FeSO_4 . Тогда массовый процент будет равен

$$P_{\text{FeSO}_4} = \frac{m_{\text{FeSO}_4}}{m_{\text{FeSO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{250,8}{250,8 + 1000} \cdot 100 \% = 20 \% \text{ мас.}$$

Для вычисления молярности и нормальности раствора необходимо определить его объем: $V_{\text{р-ра}} = \frac{1250,8}{1,213} = 1031 \text{ мл} = 1,031 \text{ л.}$

$$M_{\text{FeSO}_4} = \frac{n_{\text{FeSO}_4}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,65}{1,031} = 1,60 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Фактор эквивалентности $f_{\text{FeSO}_4} = \frac{1}{2}$, тогда $H = 2 \cdot M = 3,20 \text{ г-экв/л.}$

Молярная доля FeSO_4 в растворе рассчитывается аналогично предыдущему примеру:

$$N_{\text{FeSO}_4} = \frac{n_{\text{FeSO}_4}}{n_{\text{FeSO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,65}{1,65 + \frac{1000}{18}} = 0,028.$$

Ответ: $P = 20 \% \text{ мас.}$; $n = 3,20 \text{ г-экв/л.}$; $M = 1,60 \text{ моль/л.}$; $N = 0,0288.$

г) CaCl_2 ($N = 0,10$, плотность $1,396 \text{ г/мл}$) через массовые проценты, нормальность, молярность и моляльность.

Согласно условию задачи $0,1 \text{ моль } \text{CaCl}_2$ растворен в $0,9 \text{ моль}$ или $0,9 \cdot 18 = 16,2 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$. Моляльность этого раствора будет вычислена как

$$m_{\text{CaCl}_2} = \frac{n_{\text{CaCl}_2} \cdot 1000}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{0,1 \cdot 1000}{16,2} = 6,17 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Масса раствора $m_{\text{р-ра}} = 0,1 \cdot 111 + 16,2 = 27,3 \text{ г}$, а его объем $V_{\text{р-ра}} = 27,3 / 1,396 = 19,556 \text{ мл} = 0,0196 \text{ л.}$ Можно рассчитать молярность и нормальность раствора:

$$M_{\text{CaCl}_2} = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,1}{0,0196} = 5,11 \text{ моль/л.}$$

Фактор эквивалентности $f_{\text{CaCl}_2} = \frac{1}{2}$, тогда $H = 2 \cdot M = 10,22 \text{ г-экв/л.}$

Массовый процент или массовая доля CaCl_2 :

$$P_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{11,1}{27,3} \cdot 100 \% = 40,66 \% \text{ мас.}$$

Ответ: $P = 40,66 \% \text{ мас.}$; $n = 10,22 \text{ г-экв/л.}$; $M = 5,11 \text{ моль/л.}$; $m = 6,17 \text{ моль/кг.}$

д) CdSO_4 ($n = 2,068 \text{ г-экв/л.}$, плотность $1,198 \text{ г/мл}$) через массовые проценты, молярность, моляльность и молярные доли.

Фактор эквивалентности $f_{\text{CdSO}_4} = \frac{1}{2}$, следовательно:

$$M_{\text{CdSO}_4} = \frac{1}{2} \cdot H_{\text{CdSO}_4} = \frac{1}{2} \cdot 2,068 = 1,034 \text{ моль/л.}$$

Таким образом $1,034 \text{ моль}$ или $1,034 \cdot 209 = 216,106 \text{ г } \text{CdSO}_4$ находится в 1 л или 1198 г раствора. Массовая доля или массовый процент рассчитывается как

$$P_{\text{CdSO}_4} = \frac{m_{\text{CdSO}_4}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{216,106}{1198} \cdot 100 \% = 18,03 \%.$$

Если масса раствора 1198 г , масса растворителя $1198 - 216,106 = 981,894 \text{ г}$, то моляльность будет вычислена как

$$m_{\text{CdSO}_4} = \frac{n_{\text{CdSO}_4} \cdot 1000}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{1,034 \cdot 1000}{981,894} = 1,053 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Если вычислить количество вещества растворителя $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{981,894}{18} = 54,55 \text{ моль}$, то можно вычислить молярную долю CdSO_4 в растворе:

$$N_{\text{CdSO}_4} = \frac{n_{\text{CdSO}_4}}{n_{\text{CdSO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,0186.$$

Ответ: $P = 17,95 \% \text{ мас.}$; $M = 1,034 \text{ моль/л.}$; $m = 1,052 \text{ моль/кг.}$; $N = 0,0186.$

12.1. Выразите концентрацию водного раствора через моляльность, молярность, нормальность и мольные доли.

№	Растворенное вещество	Концентрация, % мас.	Плотность раствора, г/мл
<i>a</i>	AgNO ₃	50	1,668
<i>б</i>	AlCl ₃	30	1,242
<i>в</i>	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	1,226
<i>г</i>	BaCl ₂	10	1,092
<i>д</i>	BeCl ₂	14	1,095
<i>e</i>	CaBr ₂	25	1,250
<i>ж</i>	CaCl ₂	30	1,282

12.2. Выразите концентрацию водного раствора через массовые проценты, нормальность, моляльность и мольные доли.

№	Растворенное вещество	Концентрация, моль/л	Плотность раствора, г/мл
<i>a</i>	AgNO ₃	1,405	1,194
<i>б</i>	AlCl ₃	1,185	1,129
<i>в</i>	BaCl ₂	1,444	1,253
<i>г</i>	CaCl ₂	1,190	1,101
<i>д</i>	Ca(NO ₃) ₂	1,100	1,128
<i>e</i>	CdSO ₄	1,034	1,198

12.3. Выразите концентрацию водного раствора через массовые проценты, нормальность, молярность и мольные доли.

№	Растворенное вещество	Концентрация, моль/кг	Плотность раствора, г/мл
<i>a</i>	Cu(NO ₃) ₂	1,33	1,189
<i>б</i>	CuCl ₂	1,86	1,205
<i>в</i>	FeCl ₂	1,97	1,200
<i>г</i>	CuSO ₄	1,37	1,206

12.4. Выразите концентрацию водного раствора через массовые проценты, нормальность, молярность и моляльность.

№	Растворенное вещество	Концентрация, мольн. доля	Плотность раствора, г/мл
<i>a</i>	HCl	0,05	1,05
<i>б</i>	HBr	0,25	1,679
<i>в</i>	AlCl ₃	0,083	1,341
<i>г</i>	CaBr ₂	0,084	1,635

12.5. Выразите концентрацию водного раствора через массовые проценты, молярность, моляльность и мольные доли.

№	Растворенное вещество	Концентрация, г-экв/л	Плотность раствора, г/мл
<i>a</i>	AlCl_3	1,93	1,071
<i>б</i>	BaCl_2	2,00	1,179
<i>в</i>	CaCl_2	2,38	1,101
<i>г</i>	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4,604	1,259

12.6. Дан 60%-й (мас. %) водный раствор метанола. Выразите его концентрацию: 1) в мольных долях; 2) в мольных процентах.

12.7. Вычислите мольную долю HCl в 1 *m* водном растворе HCl .

12.8. В 1 л раствора бромида натрия содержится 321,9 г NaBr . Плотность раствора 1238,2 кг/м³. Выразите концентрацию раствора: 1) в молях соли в 1 л раствора; 2) в молях соли на 1 кг воды; 3) в мольных долях; 4) в массовых процентах; 5) в молях воды на 1 моль NaBr . Как называются концентрации, выраженные способами 1, 2, 5?

12.9. Плотность 60%-го (мас. %) раствора ортофосфорной кислоты при 293 К равна 1426 кг/м³. Определите количество молей H_3PO_4 : 1) в 1 л раствора; 2) на 1 кг растворителя. Чему равна мольная доля кислоты в растворе?

12.10. Плотность 5,18%-го (мас. %) раствора фенола в воде равна 1,0042 г/см³, плотность воды равна 0,9991 г/см³. Выразите состав раствора в молях фенола на 1 моль воды и в молях фенола в 1 л раствора. Чему равен удельный объем фенола в растворе, если считать, что удельный объем воды не изменяется при образовании раствора?

13. Растворы летучих компонентов друг в друге. Закон Рауля. Активность компонентов раствора

Свойства идеальных растворов описываются **уравнением Рауля**:

$$p_i = p_i^0 N_i^{\text{ж}},$$

где p_i – парциальное давление насыщенного пара i -го компонента в растворе; p_i^0 – давление насыщенного пара чистого i -го компонента раствора; $N_i^{\text{ж}}$ – молярная доля i -го компонента в жидкой фазе.

Давление насыщенного пара над бинарным жидким раствором летучих компонентов равно сумме парциальных давлений его компонентов; в случае образования идеального раствора можно записать

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 = p_1^0 + N_2 (p_2^0 - p_1^0).$$

Теплота испарения смеси описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}, A} \cdot N_A + \Delta H_{\text{исп}, B} \cdot N_B,$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения 1 моля раствора; $\Delta H_{\text{исп}, A}$ и $\Delta H_{\text{исп}, B}$ – теплоты испарения 1 моля вещества A и 1 моля вещества B соответственно; N_A и N_B – молярные доли компонентов в растворе.

Давление насыщенного пара над раствором из взаимно не смешивающихся жидкостей равно сумме давлений насыщенных паров этих компонентов в чистом состоянии:

$$P = p_1^0 + p_2^0.$$

При перегонке двух взаимно не растворимых жидкостей их относительное количество в конденсате определяется соотношением давлений насыщенных паров при данной температуре:

$$n_1 / n_2 = p_1^0 / p_2^0.$$

Так как $n_1 = g_1 / M_1$, $n_2 = g_2 / M_2$, получаем

$$\frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{g_1 M_2}{g_2 M_1} ; \quad \frac{g_2}{g_1} = \frac{M_2 p_2^0}{M_1 p_1^0},$$

где n_1 и n_2 – числа молей компонентов в конденсате; g_1 и g_2 – массовые количества их в конденсате; M_1 и M_2 – молекулярные массы компонентов.

При перегонке с водяным паром

$$p_2^0 = p_{\text{H}_2\text{O}}; \quad g_2 = g_{\text{H}_2\text{O}}; \quad M_2 = M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02,$$

и вышеприведенное уравнение примет вид

$$\frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{g_1} = \frac{18,02 p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{M_1 p_1^0}.$$

Соотношение $g_{\text{H}_2\text{O}} / g_1$ дает количество водяного пара (в массовых процентах), необходимое для перегонки одной массовой единицы перегоняемого вещества, то есть так называемый *расходный коэффициент пара*.

Изменение энтропии при образовании идеального раствора из чистых жидких компонентов можно определить по уравнению

$$\Delta S = -R \sum n_i \ln N_i.$$

Уравнение для химического потенциала компонента в идеальном растворе имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln N_i.$$

В уравнениях для реального раствора отношение p_i / p_i^o (или f_i / f_i^o) играет такую же роль, что и молярная доля N_i в уравнениях для идеального раствора. Это отношение называется **термодинамической активностью** компонента раствора (или просто активностью компонента):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^o}, \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^o},$$

где p_i (f_i) – парциальное давление (летучесть) компонента в растворе с молярной долей этого компонента, равной N_i ; p_i^o (f_i^o) – давление (летучесть) чистого жидкого компонента при той же температуре. Соответственно, выражение для химического потенциала любого неидеального раствора будет иметь вид

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln a_i.$$

Используя это уравнение, можно для любого реального раствора получить термодинамические уравнения, которые будут иметь тот же вид, что и уравнения для идеального раствора, но вместо N_i – a_i .

Мерой отклонения свойств раствора от свойств идеального раствора той же концентрации является **коэффициент активности компонента** γ_i :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} = \frac{f_i}{f_i^o N_i} = \frac{p_i}{p_i^o N_i}.$$

Для идеальных растворов $\gamma_i = 1$; при наличии положительных отклонений от закона Рауля $p_i > p_i^o \cdot N_i$ и $\gamma_i > 1$; в случае отрицательных отклонений от закона Рауля $p_i < p_i^o \cdot N_i$ и $\gamma_i < 1$. В предельно разбавленных растворах, где применим закон Рауля, коэффициенты активности растворителя и растворенных веществ равны 1.

Среднюю молекулярную массу раствора \bar{M} рассчитывают по уравнению

$$\bar{M} = N_1 M_1 + N_2 M_2.$$

Задачи

Пример 1. Этанол и метанол при смешении образуют раствор, приближающийся к идеальному. Давление паров чистых метанола и этанола при 20 °С равно 118 и 59 гПа соответственно. Рассчитайте: а) молярные доли метанола и этанола в растворе, содержащем по 100 г каждого; б) парциальные давления компонентов и общее давление пара над раствором; в) молярную долю метанола в паре.

а) Молекулярные массы метанола и этанола равны 32 и 46 соответственно. Если раствор содержит по 100 г каждого компонента, то $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{100}{32} = 3,125$ моль, $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{100}{46} = 2,174$ моль. Зная количество вещества каждого компонента в смеси, можно определить их молярные доли:

$$N_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{3,125}{3,125 + 2,174} = 0,59;$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 - n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - 0,59 = 0,41.$$

б) Согласно закону Рауля, парциальное давление насыщенного пара метанола и этанола в растворе:

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = p_{\text{CH}_3\text{OH}}^o \cdot N_{\text{CH}_3\text{OH}} = 118 \cdot 10^2 \cdot 0,59 = 6962 \text{ Па};$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^o \cdot N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 59 \cdot 10^2 \cdot 0,41 = 2419 \text{ Па}.$$

Общее давление пара над раствором равно сумме давлений компонентов:

$$P = p_{\text{CH}_3\text{OH}} + p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 6962 + 2419 = 9381 \text{ Па}.$$

в) Молярная доля метанола в паре равна:

$$N'_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P} = \frac{6962}{9381} = 0,74.$$

Ответ: а) $N_M = 0,59$, $N_3 = 0,41$; б) $p_M = 6962$ Па, $p_3 = 2419$ Па, $p = 9381$ Па; в) $N_M = 0,74$.

Пример 2. Рассчитайте давление и состав пара над идеальным раствором, содержащим 20 % мас. о-ксилола, 30 % мас. м-ксилола, 50 % мас. п-ксилола, при 80 °С, если давление пара чистых веществ при этой T равно 145,2; 154,2 и 190,1 гПа соответственно.

Мольные доли компонентов в смеси равны их массовым долям, так как мы рассматриваем изомеры одного и того же соединения. В этом случае мы можем сразу рассчитать давления паров каждого компонента в растворе, а затем общее давление пара над идеальным раствором:

$$\begin{aligned} p_o &= p_o^0 \cdot N_o = 145,2 \cdot 10^2 \cdot 0,2 = 2904 \text{ Па;} \\ p_M &= p_M^0 \cdot N_M = 154,2 \cdot 10^2 \cdot 0,3 = 4626 \text{ Па;} \\ p_{\Pi} &= p_{\Pi}^0 \cdot N_{\Pi} = 190,1 \cdot 10^2 \cdot 0,5 = 9505 \text{ Па;} \end{aligned}$$

$$P = p_o + p_M + p_{\Pi} = 2904 + 4626 + 9505 = 17\,035 \text{ Па.}$$

После этого вычисляем состав пара над идеальным раствором:

$$\begin{aligned} N'_o &= \frac{p_o}{P} = \frac{2904}{17035} = 0,17; \\ N'_M &= \frac{p_M}{P} = \frac{4626}{17035} = 0,27; \\ N'_{\Pi} &= \frac{p_{\Pi}}{P} = \frac{9505}{17035} = 0,56. \end{aligned}$$

Ответ: $p = 17\,035$ Па; $N'_o = 0,17$, $N'_M = 0,27$, $N'_{\Pi} = 0,56$.

Пример 3. Йодобензол (1) и бензол (2) неограниченно взаимно растворимы с образованием идеального раствора. Определите состав смеси (в мольных долях), если она закипает при 100 °С и давлении 1013 гПа, а также мольную долю бензола в парах ($p_1^0 = 67,2$ гПа; $p_2^0 = 1791$ гПа).

Согласно условию задачи, общее давление пара в системе равно 1013 гПа, следовательно, для расчета мольных долей компонентов в растворе можно воспользоваться уравнением

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 = p_1^0 + N_2 (p_2^0 - p_1^0).$$

Применим это уравнение к данной задаче:

$$1013 = 67,2 + N_2 \cdot (1791 - 67,2),$$

$$N_2 = 0,55,$$

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,55 = 0,45.$$

Осталось лишь рассчитать мольную долю бензола в парах:

$$N'_2 = \frac{p_2}{P} = \frac{N_2 \cdot p_2^0}{P} = \frac{0,55 \cdot 1791}{1013} = 0,97.$$

Ответ: $N_1 = 0,45$; $N_2 = 0,55$; $N'_2 = 0,97$.

Пример 4. Давление пара чистых бензола и толуола при 60 °С равно 51,3 и 18,5 кПа соответственно. При каком давлении закипит при 60 °С раствор, состоящий из 1 моля бензола и 2 молей толуола? Каков будет состав пара (в мольных долях)?

В данной задаче необходимо посчитать давление, при котором закипит смесь, т.е. общее давление пара над системой P . Мольные доли компонентов в растворе равны $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$ для бензола и толуола соответственно. Зная состав раствора и давление пара чистых бензола и толуола, можно рассчитать общее давление пара над системой:

$$P = p_1 + p_2 = \frac{1}{3} \cdot 51,3 + \frac{2}{3} \cdot 18,5 = 29,43 \text{ кПа.}$$

Далее рассчитывается состав пара:

$$N'_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{51,3}{3 \cdot 29,43} = 0,58,$$

$$N'_2 = 1 - N'_1 = 1 - 0,58 = 0,42.$$

Ответ: $p = 29,43$ кПа; $N_B = 0,58$; $N_T = 0,42$.

Пример 5. Давление пара чистых C_6H_5Cl (1) и C_6H_5Br (2) при $140^\circ C$ равно 1,237 и 0,658 бар соответственно. Рассчитайте состав раствора $C_6H_5Cl - C_6H_5Br$, который при давлении 1 бар кипит при $140^\circ C$, а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?

1. Используя закон Рауля, определим состав рассматриваемой смеси:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 = p_1^0 + N_2 (p_2^0 - p_1^0);$$

$$1 = 1,237 + N_2 (1,237 - 0,658);$$

$$N_2 = 0,59;$$

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,59 = 0,41.$$

2. Далее рассчитываем равновесный состав пара над соответствующим раствором:

$$N'_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{N_1 \cdot p_1^0}{P} = \frac{0,59 \cdot 1,237}{1} = 0,73;$$

$$N'_2 = \frac{p_2}{P} = \frac{N_2 \cdot p_2^0}{P} = \frac{0,41 \cdot 0,658}{1} = 0,27.$$

3. Если мы получаем новый раствор путем конденсации паров первоначального состава, то мольные доли компонентов в растворе будут равны 0,73 и 0,27 для C_6H_5Cl (1) и C_6H_5Br (2) соответственно. Зная состав раствора, сконденсированного из пара, и давления паров чистых компонентов, можно рассчитать давление пара над раствором.

$$P = p_1^0 \cdot N_1 + p_2^0 \cdot N_2 = 1,237 \cdot 0,73 + 0,658 \cdot 0,27 = 1,081 \text{ бар}.$$

Ответ: $N_1 = 0,59$; $N_2 = 0,41$; $N'_1 = 0,73$; $N'_2 = 0,27$; $p = 1,081$ бар.

Пример 6. Определите расходный коэффициент водяного пара при перегонке нитробензола, если при $T_{\text{нтк}}$ смеси давление насыщенного пара нитробензола 36,0 гПа, а давление насыщенного пара воды 976,8 гПа.

Расходный коэффициент водяного пара нитробензола рассчитывается как отношение массы водяного пара к массе нитробензола при перегонке и дает представление о том, какое количество водяного пара (в массовых процентах) необходимо для перегонки одной массовой единицы нитробензола.

При перегонке двух взаимно не растворимых жидкостей их относительное количество в конденсате определяется соотношением давлений насыщенных паров при данной температуре:

$$\frac{P_{H_2O}^0}{p_{H_2O}^0} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O} \cdot Mr_{H_2O}}{m_{H_2O} \cdot Mr_{H_2O}} = \frac{976,8}{36,0} = \frac{18 \cdot m_{H_2O}}{123 \cdot m_{H_2O}};$$

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O}} = \frac{18 \cdot 976,8}{123 \cdot 36} = 3,975.$$

Ответ: $g_{H_2O} / g_1 = 4$ кг.

Пример 7. Полностью не смешивающаяся жидкая система, состоящая из воды и органического соединения, кипит при $90^\circ C$ и 978 гПа. Дистиллят содержит 73 % (мас.) органического соединения. Каковы молекулярная масса и давление насыщенного пара органического соединения при этой температуре? Давление насыщенного пара воды при $90^\circ C$ равно 669,3 гПа.

При перегонке двух взаимно не растворимых жидкостей справедливо равенство

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{M_2 p_2^0}{M_1 p_1^0},$$

где g_1 и g_2 – массовые количества компонентов в конденсате; M_1 и M_2 – их молекулярные массы.

Таким образом, для нашей системы получаем

$$\frac{27}{73} = \frac{18 \cdot 669,3}{M_{\text{орг.соед}} \cdot (978 - 669,3)};$$

$$P = p_1^0 + p_2^0, \quad p_1^0 = P - p_2^0 = 978 - 669,3 = 308,7.$$

Ответ: $M = 122,9$ г/моль; $p = 277,5$ гПа.

Пример 9. Определите изменение энтропии при смешении 100 г метанола со 100 г этанола, считая, что они образуют идеальный раствор.

Для определения энтропии воспользуемся уравнением $\Delta S = -R \sum n_i \ln N_i$.

$$\Delta S = -R(n_m \cdot \ln N_m + n_z \cdot \ln N_z) = -8,314 (3,125 \cdot \ln 0,59 + 26174 \cdot \ln 0,41) = 29,82 \text{ Дж/К}.$$

Количества вещества компонентов и их мольные доли были ранее рассчитаны в примере 1.

Ответ: $\Delta S = 29,8$ Дж/К.

Пример 10. Определите массу 1 моля раствора, полученного смешением 1 моля CCl_4 с 3 молями SnCl_4 .

Среднюю молекулярную массу раствора \bar{M} или массу 1 моля раствора рассчитывают по уравнению

$$\bar{M} = N_1 M_1 + N_2 M_2.$$

$$\bar{M} = 0,25 \cdot 154 + 0,75 \cdot 261 = 234,25 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $\bar{M} = 234,25$ г/моль.

Пример 11. При 293,2 К плотность 60%-го (мас. %) водного раствора метанола равна 0,8946 г/мл. Вычислите объем 1 моля раствора.

В 60%-м растворе аммиака содержится 60 г аммиака, или $\frac{60}{32} = 1,875$ моль. Согласно условию, плотность данного раствора 0,8946 г/мл, т.е. объем рассматриваемого раствора: $V = \frac{m}{\rho} = \frac{60}{0,8946} = 67,1$ мл. Если объем 1,875 моля раствора равен 67,1 мл, то можно рассчитать объем 1 моля этого раствора:

$$V_m = \frac{V \cdot 1}{n} = \frac{67,1}{1,875} = 35,77 \text{ мл/моль}.$$

Ответ: $V_m = 35,77$ мл/моль.

Пример 12. Вычислите активность воды в растворе, если давление водяных паров над ним равно 933,3 гПа при 373 К.

Для расчета активности воспользуемся уравнением

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0},$$

где p_i – парциальное давление компонента в растворе с мольной долей этого компонента, равной N_i ; p_i^0 – давление чистого жидкого компонента при той же температуре.

Давление паров чистой воды при температуре 373 К, согласно справочным данным, равно $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1046,89$ гПа. Тогда активность воды в растворе:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{933,3}{1046,89} = 0,8915.$$

Ответ: $a = 0,8915$.

13.1. При 120 °С давление пара бензола равно 2983 гПа, а давление пара бромбензола 367 гПа. Рассчитайте парциальные давления и общее давление пара над раствором при 120 °С, если раствор содержит 0,3 мольной доли бензола.

13.2. Идеальный раствор, состоящий из бензола и толуола, содержит 30 % вес. толуола. Определите давление пара раствора и состав пара (в мольных долях). Давление пара чистого бензола при данной температуре 16 000 Па, а толуола 4890 Па.

13.3. При 90 °С давление пара SnCl_4 равно 482,5 гПа, а давление пара CCl_4 1482 гПа. Определите состав смеси $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$ (в мольных долях), закипающей при 90 °С и давлении 1013 гПа. Определите состав пара при той же температуре.

13.4. При 120 °С давление пара бензола равно 2983 гПа, а давление пара бромбензола 367 гПа. Каков состав раствора (в мольных процентах), который закипит при 120 °С и 1013 гПа? Каков при этой температуре будет состав пара?

13.5. Давления пара чистых CHCl_3 и CCl_4 при 25 °С равны 26,54 и 15,27 кПа. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав пара над раствором (в мольн. %). Раствор состоит из 1 моля CHCl_3 и 1 моля CCl_4 .

13.6. При 100 °С давление пара бензола равно 1787,7 гПа, а давление пара хлорбензола 390,24 гПа. Рассчитайте состав смеси (в мольн. %), закипающей при 100 °С и давлении 1013 гПа. Определите состав пара при той же температуре.

13.7. При 140 °С давление пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ равно 125 200 Па, а давление пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ – 66 100 Па. Принимая, что эти жидкости образуют идеальный раствор, определите состав смеси, которая кипит при 140 °С и 101 300 Па. Каким будет состав пара при этой температуре? Составы жидкости и пара выразить в мольных долях.

13.8. При 100 °С давление пара бензола равно 1792 гПа, а давление пара бромбензола 188,2 гПа. Рассчитайте парциальные давления и общее давление пара над раствором при 100 °С, если раствор содержит 0,1 мольной доли бензола. Определите, каков будет состав смеси (в мольн. %), кипящей при 1013 гПа.

13.9. При 120 °С давление пара бензола равно 2983,4 гПа, а давление пара хлорбензола 724,2 гПа. Рассчитайте парциальные давления и общее давление пара над раствором при 120 °С, если раствор содержит 0,6 мольной доли бензола.

13.10. Смесь $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и C_6H_6 содержит 30 % мас. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. При 30 °С давление пара чистого $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ равно 4890 Па, а давление пара чистого C_6H_6 – 15 750 Па. Принимая, что эти две жидкости образуют идеальный раствор, рассчитайте общее давление пара и парциальные давления каждого компонента над раствором при этой температуре.

13.11. При 140 °С давление пара бензола равно 4692 гПа, а давление пара бромбензола 661,6 гПа. Каков состав раствора (в мольных долях), который закипит при 140 °С и 1013 гПа? Каков при этой температуре будет состав пара?

13.12. При 120 °С давление пара бензола равно 2983,4 гПа, а давление пара хлорбензола 724,2 гПа. Рассчитайте состав смеси (в мольных долях), закипающей при 120 °С и давлении 1013 гПа. Определите состав пара при той же температуре.

13.13. Рассчитайте состав раствора бензол–толуол (в мольных долях), который при стандартном давлении кипит при 100 °С, а также состав пара. Давления пара чистых бензола и толуола при 100 °С равны 1350 и 556 торр соответственно.

13.14. При 100 °С давление пара бензола равно 1787,7 гПа, а давление пара хлорбензола 390,24 гПа. Рассчитайте парциальные давления и общее давление пара над раствором при 100 °С, если раствор содержит 0,8 мольной доли бензола.

13.15. При 60 °С давление пара этанола равно 47 000 Па, а давление пара метанола – 83 300 Па. Смесь этих спиртов (идеальный раствор) содержит 50 % мас. каждого компонента. Каков состав пара над раствором при этой температуре? Состав пара выразите в мольных долях.

13.16. При 140 °С давление пара бензола равно 4692 гПа, а давление пара бромбензола 661,6 гПа. Рассчитайте парциальные давления и общее давление пара над раствором при 140 °С, если раствор содержит 0,2 мольной доли бензола.

13.17. Давления пара чистых дибромэтилена (ДБЭ) и дибромпропилена (ДБП) при 80 °С равны 22,9 и 16,9 кПа соответственно. Рассчитайте состав пара (в мольных долях), находящегося в равновесии с раствором, мольная доля ДБЭ в котором равна 0,75. Рассчитайте состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля ДБЭ в котором равна 0,50.

13.18. Общее давление паров раствора, содержащего 3 % мас. этанола в воде, 1013 гПа при 97,1 °С. Давление пара чистой воды при этой температуре 913 гПа. Вычислите парциальные давления этанола и воды над раствором, содержащим 0,02 моль/л этанола.

13.19. Бензол и толуол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальным. При 293 К давления паров чистых бензола и толуола равны 102,0 и 32,7 гПа соответственно. Определите содержание бензола в паре (при указанной температуре), если в жидкой фазе его молярное содержание составляет 40 %.

13.20. При 313 К давления паров чистых дихлорэтана и бензола равны 206,6 и 243,3 гПа соответственно. Определите состав смеси, которая будет кипеть при давлении 226,7 гПа. Под каким давлением закипит смесь с молярным содержанием бензола 40 %? Раствор считать идеальным.

13.21. Давления паров веществ *A* и *B* при 323 К соответственно равны 466,6 и 1013,2 гПа. Вычислите состав пара, равновесного с раствором, считая, что раствор, полученный смешением 0,5 моля *A* и 0,7 моля *B*, идеальный.

13.22. Вычислите в мольных долях состав раствора, кипящего при 373 К и 1013,3 гПа, если CCl₄ и SnCl₄ образуют идеальные растворы. Давления паров CCl₄ и SnCl₄ при 373 К соответственно равны 1933,2 и 666,6 гПа.

13.23. При 308 К давления паров чистых хлороформа и ацетона равны 390,6 и 458,6 гПа соответственно. Определите состав смеси, которая будет кипеть при давлении 426,0 гПа. Под каким давлением закипит смесь с молярным содержанием хлороформа 50 %? Раствор считать идеальным.

13.24. Вычислите общее давление паров над системой, содержащей 78 г бензола и 76 г сероуглерода, при каждой из температур, если раствор считать совершенным:

Вариант	1	2	3
<i>T</i> , К	293	313	353
<i>p</i> ⁰ (бензол), гПа	102,0	246,6	1006,6
<i>p</i> ⁰ (CS ₂), гПа	396,0	822,6	2706,4

13.25. При 30 °С составлена смесь C_6H_5OH и H_2O , содержащая 60 % мас. воды. Смесь делится на два слоя, причем фенольный слой содержит 70 % мас. фенола, а водный слой – 92 % мас. воды. Рассчитайте отношение веса водного слоя к весу фенольного слоя.

13.26. Давление насыщенного пара над системой из двух несмешивающихся жидкостей диэтиланилин – вода равно 1013,3 гПа при 372,4 К. Давление пара воды при этой температуре равно 991,9 гПа. Какое количество пара надо взять для перегонки 0,1 кг диэтиланилина?

13.27. Давление насыщенного пара над системой из двух несмешивающихся жидкостей анилин – вода равно 999,9 гПа при 371 К. Давление пара воды при этой температуре равно 942,6 гПа. Какое количество воды надо взять для перегонки 1 кг анилина при внешнем давлении 999,9 гПа?

13.28. Для раствора CS_2 – ацетон при 35,2 °С получены следующие данные:

Вариант	1	2	3	4	5	6
$N(CS_2)$, раствор	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$p(CS_2)$, кПа	0	37,3	50,4	56,7	61,3	68,3
p (ацетон), кПа	45,9	38,7	34,0	30,7	25,3	0

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основании закона Рауля.

13.29. Для раствора вода – *n*-пропанол при 25 °С получены следующие данные:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N (спирт), р-р	0	0,02	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
p (вода), кПа	3,17	3,13	3,09	3,03	2,91	2,89	2,65	1,79	0
p (спирт), кПа	0	0,67	1,44	1,76	1,81	1,89	2,07	2,37	2,90

Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе законов Рауля и Генри, считая воду растворителем.

13.30. Для раствора дихлорэтан – бензол при 313 К получены следующие данные:

Вариант	1	2	3	4	5	6
N (бензол), раствор	0,130	0,257	0,560	0,695	0,792	0,875
$p(C_2H_4Cl_2)$, гПа	179,1	150,7	93,3	66,4	42,9	24,7
p (бензол), гПа	29,2	64,8	134,7	166,3	193,3	214,0

При 313 К давления паров чистых дихлорэтана и бензола равны 206,6 и 243,3 гПа соответственно. Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основании закона Рауля.

13.31. Для раствора дихлорэтан – этанол при 323 К получены следующие данные:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N (этанол), р-р	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
p (этанол), гПа	113,9	177,3	195,3	202,5	208,5	215,5	226,0	241,7	267,2
$P(C_2H_4Cl_2)$, гПа	286,0	274,0	268,6	265,2	258,5	246,4	224,9	184,3	114,7

При 323 К давления паров чистых этанола и дихлорэтана равны 296,0 и 311,3 гПа соответственно. Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основании закона Рауля. Сделайте вывод относительно характера растворов, изменения объема при смешении и тепловом эффекте смешения.

13.32. Для раствора хлороформ – диэтиловый эфир при 298 К получены следующие данные:

Вариант		1	2	3	4	
N (эфир), раствор	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
p (эфир), гПа	0	46,0	128,7	266,6	409,3	533,3
p (CHCl_3), гПа	193,3	148,0	92,0	46,0	16,5	0

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основании закона Рауля. Сделайте вывод относительно характера отклонения от закона Рауля, изменения объема при смешении и тепловом эффекте смешения.

13.33. Для раствора хлороформ – ацетон при 308 К получены следующие данные:

Вариант		1	2	3	4	
N (CHCl_3), раствор	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
p (CHCl_3), гПа	0	45,3	109,3	197,3	300,0	390,6
p (ацетон), гПа	458,6	360,0	244,0	136,0	56,0	0

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основании закона Рауля. Сделайте вывод относительно характера отклонения от закона Рауля, изменения объема при смешении и тепловом эффекте смешения.

13.34. Вычислите активность воды в растворе, если при 373 К давление водяных паров над ним 948,2 гПа.

13.35. При 308 К давление пара чистого ацетона составляет 459 гПа, а давление пара чистого хлороформа – 391 гПа. Над раствором с молярным содержанием хлороформа 36 % парциальные давления паров ацетона и хлороформа равны 267,7 и 96,4 гПа соответственно. Определите активности и коэффициенты активности обоих компонентов.

13.36. Вычислите коэффициент активности брома в растворе CCl_4 , над которым парциальное давление брома соответствует 10,27 мм рт. ст. Состав раствора (мольные доли): Br_2 0,025 и CCl_4 0,975. Давление пара чистого брома при той же температуре 213 мм рт. ст.

13.37. Давление пара чистой воды при 273 К равно 610,48 Па, а давление пара 10%-го (по массе) раствора NaNO_3 равно 589,28 Па. Определите активность воды в растворе и изменение химического потенциала воды при образовании указанного раствора.

13.38. Давление пара чистого брома при 298 К равно 283,71 гПа, а давление пара брома над 0,1 m водным раствором равно 170 гПа. Определите изменение химического потенциала брома при образовании указанного раствора.

13.39. При 1250 К давление насыщенного пара серебра над раствором Ag-Au с молярным содержанием 62 % Ag и над чистым серебром равно 0,211 и 0,483 Па соответственно. Определите изменение химического потенциала серебра при образовании указанного раствора.

13.40. При 20 °С давление паров воды равно 17,5, а давление паров этанола – 43,6 торр. Давление пара над 40 % мас. раствором спирта в воде: этанол – 20,7, вода – 14,7 торр. Найдите активности и коэффициенты активности компонентов в растворе.

14. Растворы нелетучих компонентов в летучем растворителе. Коллигативные свойства растворов

Зависимость давления насыщенного пара над раствором твердых веществ в летучих растворителях выражается **законом Рауля** (относительное понижение давления пара растворителя над раствором):

$$\frac{p_i^0 - p_i}{p_i^0} = \frac{\Delta p}{p_i^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2,$$

где p_i^0 – давление пара над чистым растворителем; p_i – давление пара растворителя над раствором данной концентрации; $\Delta p / p_i^0$ – относительное понижение давления пара растворителя; n_2 – число молей растворенного вещества; n_1 – число молей растворителя.

Уравнение Рауля, учитывающее диссоциацию (ассоциацию) растворенного вещества, имеет вид

$$\frac{\Delta p}{p_i^0} = \frac{i n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{i n_2}{n_1},$$

где i – коэффициент Вант-Гоффа;

$$i = \frac{\text{Общее число молей при диссоциации}}{\text{Общее число молей до диссоциации}} = 1 + \alpha(v - 1)$$

$$\alpha - \text{степень диссоциации} = \frac{\text{Число распавшихся молекул}}{\text{Исходное число молекул}}$$

v – число частиц, на которые диссоциирует молекула.

Зависимость повышения температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}} = T - T^0$) разбавленного раствора от моляльной концентрации m выражается уравнением для недиссоциирующих веществ

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} m$$

и уравнением для диссоциирующих веществ

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{Э}} m,$$

где T^0 и T – температура кипения растворителя и раствора; $K_{\text{Э}}$ – эбуллиоскопическая постоянная (молярное повышение температуры кипения);

$$K_{\text{Э}} = \frac{RT_{\text{ннк}}^2}{1000 l_{\text{исп}}},$$

где $T_{\text{ннк}}$ – нормальная температура кипения чистого растворителя; $l_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения растворителя.

По повышению температуры кипения раствора можно определить молекулярную массу вещества

$$M_2 = \frac{1000 K_{\text{Э}} m_2}{m_1 \Delta T_{\text{кип}}},$$

где M_2 – молекулярная масса растворенного вещества; m_2 – масса растворенного вещества; m_1 – масса растворителя.

Зависимость понижения температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}} = T^0 - T$) разбавленного раствора от моляльной концентрации m выражают для недиссоциирующих веществ уравнением

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} m,$$

для диссоциирующих веществ – уравнением

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K_{\text{кр}} m,$$

где $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа растворителя (молярное понижение температуры замерзания);

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{1000 l_{\text{пл}}},$$

где T^0 и T – температура замерзания чистого растворителя и раствора; $l_{пл}$ – удельная теплота плавления растворителя.

По понижению температуры замерзания раствора можно определить молекулярную массу растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{1000 K_{кр} m_2}{m_1 \Delta T_{зам}}$$

Зависимость осмотического давления от молярной концентрации раствора (**уравнение Вант-Гоффа**) для недиссоциирующих веществ

$$\pi = cRT$$

и для диссоциирующих

$$\pi = icRT,$$

где π – осмотическое давление; c – концентрация раствора, моль/м³.

Задачи

Понижение давления пара растворителя над раствором

Пример 1. Давление пара воды при 313 К равно 7375,4 Па. Вычислите при данной температуре давление пара раствора, содержащего 9,2 г глицерина в 360 г воды. Согласно закону Рауля, относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно

$$\frac{p_{р-ля}^0 - p_{р-ра}}{p_{р-ля}^0} = \frac{n_{глиц}}{n_{глиц} + n_{вода}} = \frac{9,2/92}{9,2/92 + 360/18} = 4,98 \cdot 10^{-3};$$

$$p_{р-ра} = 7375,4 - 7375,4 \cdot 4,98 \cdot 10^{-3};$$

$$p_{р-ра} = 7338,7 \text{ Па.}$$

Ответ: $p_1 = 7338,5 \text{ Па.}$

Пример 2. Водный 7,5%-й (мас.) раствор хлорида кальция кипит при 374 К ($p = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$). Давление пара чистой воды при 374 К равно $1,05 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислите изотонический коэффициент и степень диссоциации соли.

Используем для решения данной задачи закон Рауля, учитывающий процесс диссоциации растворенного вещества и, следовательно, изотонический коэффициент:

$$\frac{p_i^0 - p_i}{p_i^0} = i \cdot N_i.$$

Рассчитаем мольную долю хлорида кальция в растворе. В 100 г раствора содержится 7,5 г, или $7,5/111 = 0,068$ моль, CaCl_2 и $100 - 7,5 = 92,5$ г, или $92,5/18 = 5,14$ моль воды.

$$N_{\text{CaCl}_2} = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{n_{\text{CaCl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,068}{0,068 + 5,14} = 0,013.$$

Подставляем полученный результат уравнение, описывающее закон Рауля:

$$\frac{(1,05 - 1,0133) \cdot 10^5}{1,05 \cdot 10^5} = 0,013 \cdot i;$$

$$i = 2,692.$$

Для расчета степени диссоциации электролита воспользуемся уравнением для коэффициента Вант-Гоффа (изотонического коэффициента):

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

где v – число частиц, на которые диссоциирует молекула *растворенного вещества*; α – степень его диссоциации.

$$2,692 = 1 + \alpha(3 - 1),$$

$$\alpha = 0,846 = 84,6 \text{ \%}.$$

Ответ: $i = 2,688; \alpha = 84,4 \text{ \%}.$

14.1. Определите давление паров 10%-го (по массе) раствора глицерина $C_3H_8O_3$ при 25 °С, если давление пара воды при этой температуре равно 3170 Па.

14.2. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее недиссоциирующее вещество, на 2 % ниже давления пара чистой воды. Как изменится соотношение давлений пара над раствором и растворителем, если растворенное вещество диссоциировано на 80 % и распадается на 2 иона?

14.3. Давление паров ртути над амальгамой, содержащей 1,14 г олова в 100 г ртути, равно 100 500 Па. Определите давление паров чистой ртути при той же температуре.

14.4. При 25 °С давление паров воды равно 3230 Па. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 6 г мочевины в 180 г воды?

14.5. Какова должна быть концентрация водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, чтобы давление пара раствора было на 1 % ниже давления пара чистой воды? Концентрацию укажите в массовых процентах.

14.6. Вычислите давление паров воды над 25%-м (по массе) раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 20 °С. Давление паров воды при этой температуре равно 2310 Па.

14.7. Давление паров воды при 25 °С равно 3170 Па. Определите давление паров 5%-го (по массе) раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.

14.8. Давление паров этилового эфира при 20 °С равно 58 900 Па. Вычислите давление паров эфира над раствором, содержащим 15 г бензальдегида (мол. масса 106,05) в 100 г эфира.

14.9. Вычислите давление пара эфира над 3%-м (мас.) раствором анилина в диэтиловом эфире при 293 К. Давление пара чистого эфира при этой T равно 58 900 Па.

14.10. В 100 г эфира ($M_1 = 74$ г/моль) содержится 10 г нелетучего вещества. Давление пара этого раствора при 293 К равно 426 торр, а давление пара чистого эфира при этой T равно 442 торр. Рассчитайте молекулярную массу растворенного вещества.

Криоскопия

Пример 1. Определение температуры замерзания. Теплота плавления металлического свинца равна 5188 Дж/моль при температуре плавления 327,5 °С. Вычислите температуру замерзания раствора, содержащего 1 % (мол.) примесей.

Для определения понижения температуры плавления свинца в присутствии примесей определим криоскопическую постоянную:

$$K_{кр} = \frac{RT^2}{1000 \cdot l_{пл}} = \frac{8,314 \cdot (327,5 + 273)^2}{1000 \cdot 5188 \cdot 207} = 2,79 \cdot 10^{-2}.$$

Необходимо помнить, что для расчета криоскопической постоянной необходимо использовать температуру в градусах Кельвина и удельную теплоту плавления.

Далее рассчитываем понижение температуры плавления:

$$\Delta T = T_{кр} \cdot m.$$

Концентрация примесей в свинце составляет 1 моль на 99 моль Pb, тогда в 1000 г или 4,83 моль будет m моль примесей:

$$m = \frac{1 \cdot 4,83}{99} = 0,049 \text{ моль/кг};$$

$$\Delta T = 2,79 \cdot 10^{-2} \cdot 0,049 = 1,36 \cdot 10^{-3};$$

$$T^0 - T = 1,36 \cdot 10^{-3}, \quad T = 327,5 - 0,00136 = 327,4986 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Ответ: $T = 327,4986 \text{ } ^\circ\text{C}$

Пример 2. Определение молекулярной массы. Температура замерзания чистого бензола 278,500 К, а температура замерзания раствора, содержащего 0,2242 г камфары в 30,55 г

бензола, равна 278,254 К. Молярное понижение температуры кристаллизации бензола составляет 5,16. Определите молекулярную массу камфары.

Для определения молекулярной массы растворенного вещества воспользуемся формулой

$$Mr_{\text{камф}} = \frac{1000 \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_{\text{камф}}}{m_{\text{бенз}} \cdot \Delta T_{\text{зам}}} = \frac{1000 \cdot 5,16 \cdot 0,2242}{30,55 \cdot (278,5 - 278,254)} = 153,9 \text{ г/моль.}$$

Важно помнить, что молярное понижение температуры кристаллизации – это криоскопическая постоянная.

Ответ: $M_2 = 153,9$ г/моль.

Пример 3. Определение теплоты плавления. Температура плавления фенола 314 К. Раствор, содержащий 0,77 г ацетанилида $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ в 12,54 г фенола, кристаллизуется при 310,25 К. Вычислите криоскопическую константу для фенола и удельную теплоту плавления фенола, если молекулярная масса ацетанилида, растворенного в феноле, соответствует его формуле.

Криоскопическую константу для фенола можно рассчитать, зная молярное понижение температуры плавления раствора:

$$K_{\text{кр}} = \frac{\Delta T}{m} = \frac{314 - 310,25}{0,455} = 8,24.$$

Моляльность раствора ацетанилида в феноле определяем следующим образом: 0,77 г, или $0,77/135 = 5,7 \cdot 10^{-3}$ моль, ацетанилида растворено в 12,54 г фенола, тогда в 1000 г растворителя будет m моль ацетанилида.

$$m = \frac{5,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{12,54} = 0,455 \text{ моль/кг.}$$

Удельная теплота плавления вычисляется по формуле

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT^2}{1000 \cdot l_{\text{пл}}};$$

$$l_{\text{пл}} = \frac{RT^2}{1000 \cdot K_{\text{кр}}} = \frac{8,314 \cdot 314^2}{1000 \cdot 8,24} = 99,481 \text{ Дж/г} = 99481 \text{ Дж/кг.}$$

Ответ: $K = 8,245$; $\Delta H_{\text{пл}} = 99\,421$ Дж/кг.

Пример 4. Определение концентрации раствора. Вычислите количество глицерина, которое должно быть прибавлено, чтобы раствор, содержащий 100 г воды, не замерзал до 268,16 К. Температуру замерзания чистой воды принять равной 273,15 К; криоскопическая константа воды равна 1,86.

Зная молярное понижение температуры замерзания раствора и криоскопическую постоянную его растворителя, можно рассчитать моляльность:

$$m = \frac{\Delta T}{T_{\text{кр}}} = \frac{273,15 - 268,16}{1,86} = 2,68 \text{ моль/кг.}$$

Если в 1000 г растворителя содержится 2,68 моль глицерина, то в 100 г 0,268 моль и, следовательно, количество глицерина, которое должно быть прибавлено:

$$m_{\text{гл}} = n_{\text{гл}} \cdot Mr_{\text{гл}} = 0,268 \cdot 92 = 24,68 \text{ г.}$$

Ответ: $g_2 = 24,68$ г.

Пример 5. Определение степени диссоциации (ассоциации). Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, кристаллизуется при T на 0,350 К ниже, чем чистый бензол. Определите кажущуюся молекулярную массу трихлоруксусной кислоты в бензоле и сделайте вывод, происходит ли диссоциация или ассоциация кислоты в бензольном растворе. Молярное понижение температуры кристаллизации бензола 5,16.

Кажущаяся молекулярная масса трихлоруксусной кислоты в бензоле определяется согласно формуле

$$M_2 = \frac{1000 K_{\text{кр}} m_2}{m_1 \Delta T_{\text{зам}}};$$

$$M_{\text{каж}} = \frac{1000 \cdot 5,16 \cdot 1,632}{100 \cdot 0,35} = 240,6 \text{ г/моль.}$$

Если предположить, что трихлоруксусная кислота диссоциирует в растворе бензола, то мы можем найти изотонический коэффициент, который показывает, насколько в растворе электролита больше частиц по сравнению с раствором неэлектролита аналогичной концентрации.

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K_{\text{кр}} m,$$

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_{\text{кр}} \cdot m} = \frac{0,35}{5,16 \cdot 16,32} = 4,2^{-3}.$$

Учитывая, что величина изотонического коэффициента очень мала, можно сделать вывод о том, что в бензоле трихлоруксусная кислота не диссоциирует на ионы.

Ответ: $M_{\text{каж}} = 240,6 \text{ г/моль.}$

Определение температуры замерзания

14.11. Рассчитайте температуру замерзания водного раствора, содержащего 50 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ в 500 г воды. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86.

14.12. Водный раствор содержит 0,5 % (мас.) мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 1 % (мас.) глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Какова его температура замерзания, если криоскопическая постоянная воды равна 1,86°?

14.13. Чему равна температура замерзания водного раствора мочевины, в котором содержится 0,0032 мол. доли мочевины? Теплота плавления воды 333,1 Дж/г.

14.14. При определении температуры замерзания водных растворов тростникового сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ были получены следующие результаты:

Содержание сахара, мас. %	0,998	2,081	4,302
ΔT , К	0,0576	0,1182	0,2462

Какова погрешность этих экспериментальных данных, если считать, что растворы сахара указанных концентраций являются предельно разбавленными? Криоскопическая постоянная воды равна 1,86.

Определение молекулярной массы

14.15. Температура замерзания раствора, содержащего 2,6152 г эфира в 100 г воды, ниже температуры замерзания воды на 0,5535 К. Определите молекулярную массу эфира, если теплота плавления воды равна 6029 Дж/моль.

14.16. Раствор 0,81 г углеводорода в 190 г бромистого этила замерзает при 9,47 °С; температура замерзания чистого бромистого этила равна 10,00 °С, его криоскопическая постоянная равна 12,5. Рассчитайте молекулярную массу углеводорода.

14.17. Вычислите молекулярную массу нелетучего вещества, если T замерзания раствора, содержащего 100 г бензола и 0,2 г исследуемого вещества, на 0,17 К ниже T замерзания бензола. Криоскопическая постоянная бензола 5,16.

14.18. При растворении 2,6152 г эфира этиленгликоля в 100 г воды температура замерзания понижается на 0,5535 °С. Определите молекулярный вес эфира, если теплота плавления воды равна 6,025 кДж/моль.

Определение теплоты плавления

14.19. Чистый кадмий затвердевает при 321 °С, 10%-й (по массе) раствор висмута в кадмии – при 312 °С. Определите атомную теплоту плавления кадмия.

14.20. Бензол замерзает при 5,42 °С. Раствор, содержащий 12,8 г нафталина $C_{10}H_8$ в 1000 г бензола, замерзает при 4,908 °С. Определите удельную теплоту плавления бензола.

14.21. Температура плавления фенола 40 °С. Раствор, содержащий 0,172 г ацетанилида C_8H_9ON в 12,54 г фенола, замерзает при 39,25 °С. Вычислите молярную и удельную теплоту плавления фенола.

Определение концентрации раствора

14.22. Каковы концентрации насыщенного раствора этилацетата $C_4H_8O_2$ в воде, если раствор, насыщенный при 0 °С, замерзает при –2,365 °С, а раствор, насыщенный при 20 °С, при –1,8 °С. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86°. Концентрации укажите в массовых процентах.

14.23. Сколько граммов глицерина необходимо добавить к 1 кг воды, чтобы раствор не замерзал до –0,5 °С? Криоскопическая постоянная воды равна 1,86.

14.24. Технический диметиламин C_2H_7N замерзает при температуре на 0,10 К ниже температуры плавления (180,97 К) чистого вещества. Вычислите молярный процент примесей. Теплота плавления чистого диметиламина 5941 Дж/моль.

14.25. Для раствора, содержащего 2,2048 г AlI_3 в 30,98 г $AlBr_3$, понижение температуры отвердевания составило 4,37 °С. Определите концентрацию раствора CBr_4 в $AlBr_4$ (в массовых процентах), если для него понижение температуры замерзания составило 5,07 °С.

Определение степени диссоциации (ассоциации)

14.26. Определите степень диссоциации дихлоруксусной кислоты, если она диссоциирует в растворе на два иона. Температура замерзания 0,1 *m* водного раствора дихлоруксусной кислоты –0,278 °С. Криоскопическая постоянная воды 1,86°.

14.27. Раствор, содержащий 0,171 г H_2SO_4 в 1 кг воды, замерзает при –0,0054 °С. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86°. Определите изотонический коэффициент и степень диссоциации серной кислоты в данном растворе.

14.28. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на 1,28 К. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на 1,395 К. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны 5,12 и 1,86.

14.29. Водный раствор, содержащий 0,225 моль/кг NaOH, при –0,667 °С замерзает. Определите кажущуюся степень диссоциации NaOH в этом растворе, если криоскопическая постоянная воды равна 1,86°.

14.30. Понижение температуры затвердевания раствора, содержащего 0,6298 г сернистого ангидрида в 9,7430 г диоксана $C_4H_8O_2$, равно 1,93 °С. О чем свидетельствует полученный результат, если криоскопическая постоянная диоксана равна 4,83?

Эбуллиоскопия

Пример 1. Определение температуры кипения. Чистая вода кипит при 373,2 К и атмосферном давлении. Определите температуру кипения раствора, содержащего 3,291 г хлорида кальция в 100 г воды. Степень диссоциации $CaCl_2$ в указанном растворе 68 %. Эбуллиоскопическая константа для воды 0,516.

Зависимость изменения температуры кипения от концентрации растворенного вещества в растворах электролитов имеет вид

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{эб}} m.$$

Если в 100 г воды растворяют 3,291 г, или $\frac{3,291}{111} = 0,03$ моль, хлорида кальция, то моляльность раствора равна 0,3 моль/кг.

Далее рассчитаем коэффициент Вант-Гоффа:

$$i = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0,68(3 - 1) = 2,36;$$

$$T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = i K_{\text{эб}} m;$$

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}^0 + i K_{\text{эб}} m = 373,2 + 2,36 \cdot 0,516 \cdot 0,3 = 373,56 \text{ К.}$$

Ответ: $T_{\text{к}} = 373,56 \text{ К.}$

Пример 2. Определение молекулярной массы. Температура кипения чистого CS_2 равна 319,2 К. Раствор, содержащий 0,217 г серы в 19,18 г сероуглерода, кипит при 319,304 К. Эбуллиоскопическая константа сероуглерода равна 2,37. Определите количество атомов, которое содержится в молекуле серы, растворенной в сероуглероде.

Для определения количества атомов, которое содержится в молекуле серы, растворенной в сероуглероде, необходимо рассчитать ее молекулярную массу по формуле

$$M_2 = \frac{1000 K_{\text{эб}} m_2}{m_1 \Delta T_{\text{кип}}}.$$

$$M_2 = \frac{1000 \cdot 2,37 \cdot 0,217}{19,18 \cdot (319,304 - 319,2)} = 258 \text{ г/моль.}$$

Далее для определения числа атомов серы в молекуле разделим полученную молекулярную массу на атомную массу серы:

$$\frac{258}{32} = 8.$$

Ответ: S_8 .

Пример 3. Определение степени диссоциации (ассоциации). Определите степень диссоциации HIO_3 в растворе, содержащем 0,506 г кислоты в 22,48 г этанола. Раствор кипит при 351,624 К, чистый этанол – при 351,460 К. Молярное повышение температуры кипения спирта составляет 1,19.

Для определения степени диссоциации молекулы HIO_3 в растворе первоначально из имеющихся данных рассчитаем изотонический коэффициент. Зависимость повышения температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}} = T - T^0$) от моляльной концентрации m для диссоциирующих веществ выражается уравнением

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{эб}} \cdot m_{\text{HIO}_3}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{эб}} m} = \frac{351,64 - 351,46}{1,19 \cdot 0,128} = 1,182.$$

Согласно условию задачи 0,506 г, или $\frac{0,506}{176} = 2,875 \cdot 10^{-3}$ моль, растворяются в 22,48 г этанола, тогда в 1000 г растворителя будет m моль:

$$m_{\text{HIO}_3} = \frac{2,875 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{22,48} = 0,128 \text{ моль/кг.}$$

Зная коэффициент Вант-Гоффа, рассчитываем степень диссоциации по уравнению

$$i = 1 + \alpha(v - 1);$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} = \frac{1,182 - 1}{2 - 1} = 0,182 = 18,2 \text{ \%}.$$

Ответ: $\alpha = 18,2 \text{ \%}.$

Определение температуры кипения

14.31. Жидкая SO_2 кипит при 10°C . Теплота испарения ее при этой температуре $25,52 \text{ кДж/моль}$. Вычислите температуру кипения раствора, содержащего 1 моль SO_3 на 20 моль SO_2 .

14.32. Температура кипения бензола равна $80,1^\circ\text{C}$. Его молярная теплота испарения $30,77 \text{ кДж/моль}$. Определите температуру кипения раствора, содержащего 0,01 мол. долю нелетучего вещества в бензоле.

14.33. Эбуллиоскопическая постоянная для воды 0,512. При какой температуре кипит 5%-й (по массе) раствор тростникового сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в воде?

14.34. Раствор, содержащий 68,4 г сахара ($M = 342$) в 1000 г H_2O , кипит при $101,04^\circ\text{C}$. Повысится, понизится или останется без изменения температура кипения раствора, если в воде растворить глицерин ($M = 92$) в том же количестве (по массе)?

Определение молекулярной массы

14.35. Температура кипения сероуглерода $46,20^\circ\text{C}$. Его эбуллиоскопическая постоянная $2,3^\circ$. В 50 г сероуглерода растворено 0,9373 г бензойной кислоты. Полученный раствор имеет температуру кипения $46,39^\circ\text{C}$. Определите молярную массу бензойной кислоты в сероуглероде.

14.36. В 10,6 г раствора содержится 0,4 г салициловой кислоты, растворенной в этиловом спирте. Этот раствор кипит при T на 0,337 К выше чистого спирта. Молекулярное повышение температуры кипения этанола равно 1,19. Определите молекулярную массу салициловой кислоты.

Расчет эбуллиоскопической постоянной

14.37. Температура кипения метанола $64,7^\circ\text{C}$, теплота испарения $262,8 \text{ кал/г}$; температура кипения хлороформа $61,5^\circ\text{C}$, теплота испарения $59,0 \text{ кал/г}$. Рассчитайте эбуллиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молекулярную массу с большей точностью?

14.38. Температура кипения чистого бензола равна 353,36 К, молярная теплота испарения при T кипения равна $30,795 \text{ кДж/моль}$. Определите эбуллиоскопическую константу бензола.

Определение теплоты кипения (испарения)

14.39. Растворение 1,2324 г нафталина C_{10}H_8 в 88,26 г этилового эфира повысило температуру кипения эфира на $0,234^\circ\text{C}$ по сравнению с температурой кипения чистого эфира $34,0^\circ\text{C}$. Вычислите молярную и удельную теплоту испарения эфира.

14.40. Раствор, содержащий 0,5 г нелетучего растворенного вещества с молярной массой 182 в 42 г бензола, кипит при $80,27^\circ\text{C}$. Температура кипения чистого бензола $80,1^\circ\text{C}$. Определите молярную теплоту испарения бензола.

Определение степени диссоциации (ассоциации)

14.41. При растворении 1,4511 г дихлоруксусной кислоты в 56,87 г CCl_4 точка кипения повышается на 0,518 К. Температура кипения CCl_4 равна $76,75^\circ\text{C}$, теплота испарения $46,5 \text{ кал/г}$. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

Осмотическое давление

Пример 1. Расчет осмотического давления. В 1 л морской воды содержатся соли (г): NaCl 27,2; CaSO_4 1,3; MgCl_2 3,4; CaCl_2 0,6; MgSO_4 2,3. Вычислите осмотическое давление морской воды при 298 К, считая, что указанные соли полностью диссоциируют.

Зависимость осмотического давления от молярной концентрации раствора описывается **уравнением Вант-Гоффа**:

$$\pi = iCRT.$$

Рассчитаем молярные концентрации солей в 1 л раствора и изотонический коэффициент:

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{27,2}{58} = 0,469 \text{ моль/л},$$

$$c_{\text{CaSO}_4} = \frac{1,3}{160} = 0,008 \text{ моль/л},$$

$$c_{\text{MgCl}_2} = \frac{3,4}{95} = 0,036 \text{ моль/л},$$

$$c_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,6}{111} = 0,005 \text{ моль/л},$$

$$c_{\text{MgSO}_4} = \frac{2,3}{120} = 0,019 \text{ моль/л}.$$

Изотонический коэффициент для электролитов, которые диссоциируют на два иона: $i = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 1(2 - 1) = 2$, а на три: $i = 1 + 1(3 - 1) = 3$.

Тогда рассчитаем осмотические давления для каждого компонента раствора:

$$\pi_{\text{NaCl}} = 2 \cdot 0,469 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 2,32 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

$$\pi_{\text{CaSO}_4} = 2 \cdot 0,008 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0,04 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

$$\pi_{\text{MgSO}_4} = 2 \cdot 0,019 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0,09 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

$$\pi_{\text{MgCl}_2} = 3 \cdot 0,036 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0,27 \cdot 10^6 \text{ Па},$$

$$\pi_{\text{CaCl}_2} = 3 \cdot 0,005 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0,04 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Поскольку осмотическое давление является коллегативным свойством раствора, то:

$$\pi = (2,32 + 0,04 + 0,09 + 0,27 + 0,04) \cdot 10^6 = 2,76 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Ответ: $\pi = 2,75 \cdot 10^6 \text{ Па}.$

Пример 2. Определение молекулярной массы. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора в осмометре (плотность раствора $0,88 \text{ г/см}^3$) при 25°C равна 11,6 см. Рассчитайте молекулярную массу полистирола.

Сперва рассчитаем осмотическое давление раствора полистирола:

$$\rho \cdot h = 0,88 \cdot 11,6 = 10,208 \frac{\text{г}}{\text{см}^2} = 10,208 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^2.$$

1 Па равен $1,02 \cdot 10^{-5} \text{ кг/см}^2$, тогда π Па соответствует $10,208 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^2$:

$$\pi = \frac{1 \cdot 10,208 \cdot 10^{-3}}{1,02 \cdot 10^{-5}} = 1 \cdot 10^3 \text{ Па}.$$

Из уравнения $\pi = CRT$ выразим и рассчитаем концентрацию раствора:

$$C = \frac{\pi}{RT} = \frac{1 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = 0,404 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 4,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Тогда получаем, что в 1 л раствора полистирола содержится $4,04 \cdot 10^{-4}$ моль, что соответствует 10 г:

$$M_{\text{полист}} = \frac{10}{4,04 \cdot 10^{-4}} = 2,475 \cdot 10^4 \text{ г/моль} = 24,75 \text{ кг/моль}.$$

Ответ: $M_2 = 24,75 \text{ кг/моль}.$

Пример 3. Определение концентрации раствора. Определите концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изотоничен с раствором, содержащим $500 \text{ моль/м}^3 \text{ CaCl}_2$, причем степень диссоциации последнего составляет 65,4 %.

Найдем осмотическое давление раствора CaCl_2 с учетом его диссоциации.

$$i_{\text{CaCl}_2} = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0,654 \cdot (3 - 1) = 2,308;$$

$$\pi = iCRT = 2,308 \cdot 500 \cdot 8,314 \cdot 291 = 27,92 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

В условии задачи сказано, что раствор глюкозы имеет тоже значение осмотического давления, что и раствор CaCl_2 , следовательно:

$$C_{\text{глюк}} = \frac{\pi}{RT} = \frac{27,92 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 291} = 1,154 \cdot 10^3 \text{ моль/кг} = 1,154 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $c = 1,154$ моль/л.

Пример 4. Определение степени диссоциации (ассоциации). Водные растворы сахарозы и KNO_3 изотоничны (изоосмотичны) при концентрациях 1,00 и 0,60 моль/л соответственно. Найдите кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в растворе.

Если растворы сахарозы и KNO_3 изотоничны, то можно записать равенство:

$$C_{\text{сах}}RT = iC_{\text{KNO}_3}RT;$$

$$i = \frac{C_{\text{сах}}}{C_{\text{KNO}_3}} = \frac{1}{0,6} = 1,667.$$

Теперь, зная уравнение для расчета изотонического коэффициента $i = 1 + \alpha(v - 1)$, определим степень диссоциации KNO_3 в растворе:

$$\alpha_{\text{KNO}_3} = \frac{i - 1}{v - 1} = \frac{1,667 - 1}{2 - 1} = 0,667 = 66,7 \%$$

Ответ: $\alpha = 66,7 \%$.

Расчет осмотического давления

14.42. При температуре 27°C осмотическое давление раствора сахара 106 600 Па. Определите осмотическое давление этого раствора при 0°C .

14.43. Сопоставьте осмотическое давление двух растворов:

- а) 0,5 г глицеринового альдегида $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в 100 см^3 этанола;
- б) 0,5 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 100 г воды.

14.44. Белок человека альбумин имеет молярную массу 69 кг/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 мл воды при 25°C . Примите плотность раствора равной 1 г/мл.

Определение молекулярной массы

14.45. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $7,52 \cdot 10^{-3}$ атм при 25°C . Определите молекулярную массу гемоглобина.

14.46. При 17°C осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г мочевины в 25 мл воды, равно 200 600 Па. Вычислите молярную массу мочевины.

14.47. При 37°C водный раствор гамма-глобулина с содержанием 12,35 г/100 мл воды имеет осмотическое давление 253 мм H_2O . Рассчитайте молекулярную массу гамма-глобулина. Плотность воды примите равной 1 г/мл.

14.48. Осмотическое давление раствора некоторого органического вещества в воде при 17°C равно 2,05 бар. Рассчитайте молекулярную массу вещества, если его содержание в 100 мл воды составляет 0,5 г. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

Определение концентрации раствора

14.49. Сколько граммов глицерина следует растворить в $0,001 \text{ м}^3$ воды, чтобы осмотическое давление полученного раствора при 17°C было 202 600 Па?

14.50. Какое количество растворенного вещества должно содержаться в 22,4 л раствора для того, чтобы при 0°C осмотическое давление этого раствора было равно 1 атм?

Определение степени диссоциации (ассоциации)

14.51. Раствор, содержащий 0,8718 моль/л тростникового сахара, при 291 К изоосмотичен с раствором хлорида натрия с концентрацией 0,5 моль/л. Определите степень диссоциации NaCl .

14.52. Осмотическое давление крови составляет 0,811 МПа. Какова должна быть концентрация раствора NaCl, чтобы он был изотоничен с кровью? Примите степень диссоциации NaCl равной 0,950.

Задачи, связанные с расчетом нескольких коллигативных свойств

Пример 1. В 1 кг воды растворено 68,4 г сахара ($M_2 = 342$ г/моль). Вычислите давление пара этого раствора при 373 К. Рассчитайте его температуру кипения, если теплота испарения воды при $T_{\text{нтк}}$ равна 2256,7 кДж/кг.

Согласно справочным данным, давление паров чистой воды равно 1,0332 атм = $1,047 \cdot 10^5$ Па, тогда для расчета давления пара раствора сахара в воде необходимо определить мольную долю.

$$N_{\text{сах}} = \frac{68,4/342}{68,4/342 + 1000/18} = 3,59 \cdot 10^{-3};$$

$$p_{\text{сах}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot N_{\text{сах}} = 1,047 \cdot 10^5 \cdot 3,59 \cdot 10^{-3} = 375,5 \text{ Па.}$$

Для расчета температуры кипения раствора определим сначала эбулиоскопическую постоянную:

$$K_{\text{эб}} = \frac{RT^2}{1000 \cdot l_{\text{исп}}} = \frac{8,314 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2256,7} = 0,513.$$

Зная, что изменение температуры кипения раствора в сравнении с чистым растворителем $T - T^0 = K_{\text{эб}} \cdot m$, получим:

$$T = T^0 + K_{\text{эб}} \cdot m = 373 + 0,513 \cdot \frac{68,4}{342} = 373,103 \text{ К.}$$

Ответ: $p_1 = 1009,7$ гПа; $T_k = 373,103$ К.

Пример 2. При 25 °С давление паров воды равно 3166 Па, а давление паров раствора глицерина 3156 Па. Вычислите осмотическое давление этого раствора при 37 °С. Плотность раствора 1,0017 г/см³.

Зная давление паров воды и давление паров раствора глицерина, можем определить мольную долю глицерина в растворе:

$$N_{\text{гл}} = \frac{p}{p^0} = \frac{3156}{3166} = 0,997,$$

т.е. 0,997 моль или 91,724 г глицерина в 1 моль раствора. Зная плотность раствора, можем сказать, что в 1 м³ раствора содержится 1001,7 г глицерина, а 91,724 г глицерина соответствует C г раствора.

$$C = \frac{91,724 \cdot 1}{1001,7} = 0,093 \text{ моль/м}^3.$$

Осмотическое давление такого раствора:

$$\pi = CRT = 0,093 \cdot 8,314 \cdot (37 + 273) = 239,69 \text{ Па.}$$

Ответ: $\pi = 239,69$ Па.

14.53. Определите температуру замерзания раствора, температуру кипения и давление паров воды над 0,08 m раствором хлоруксусной кислоты при 25 °С, если она диссоциирует на 13 %. Давление паров воды при 25 °С равно 3166 Па. Криоскопическая постоянная воды 1,86°, эбулиоскопическая постоянная воды 0,512°.

14.54. Раствор, содержащий 1,5 г KCl в 100 г воды, замерзает при -0,684 °С. Определите изотонический коэффициент и давление паров воды над этим раствором при 25 °С. Давление паров чистой воды при 25 °С равно 3166 Па, криоскопическая постоянная воды равна 1,86°.

14.55. Определите температуру замерзания и температуру кипения раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего вещества в 200 г воды, а также давление пара над раствором

при 313 К. Криоскопическая константа воды 1,86; эбуллиоскопическая константа воды 0,516; давление пара чистой воды при 313 К равно 7375 Па.

14.56. Хлороформ кипит при 60,2 °С. Давление его пара при этой температуре 104 000 Па. Определите давление пара и температуру кипения раствора, содержащего 0,2 моль нелетучего растворенного вещества в 1000 г хлороформа. Молярная теплота испарения хлороформа 31,64 кДж/моль.

14.57. Раствор нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле начинает кристаллизоваться при 277,5 К. При какой температуре этот раствор кипит? Температура кипения чистого бензола равна 353,36 К, теплота испарения при $T_{\text{нтк}}$ составляет 30,795 кДж/моль. Температура плавления бензола равна 278,68 К, а теплота плавления 9,82 кДж/моль.

14.58. Плазма человеческой крови замерзает при -0,56 °С. Каково ее осмотическое давление при 37 °С? Криоскопическая постоянная воды равна 1,86; плотность плазмы принять равной 1 г/мл.

14.59. Температура замерзания водного раствора сахара равна -0,216 °С. Вычислите осмотическое давление раствора при этой температуре, если $K = 1,86^\circ$, а плотность равна 1,01 г/см³.

14.60. При 30 °С давление пара водного раствора сахарозы ($M = 342$ г/моль) равно 31,207 торр. Давление пара чистой воды при 30 °С равно 31,824 торр. Плотность раствора равна 0,99564 г/мл. Чему равно осмотическое давление этого раствора?

14.61. 68,4 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ растворено в 1 л воды при 20 °С. Рассчитайте: а) давление пара над раствором; б) осмотическое давление раствора; в) температуру замерзания раствора; г) температуру кипения раствора. Давление пара чистой воды при 20 °С равно 2314,9 Па; криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные воды равны 1,86 и 0,516; плотность раствора примите равной 1 г/мл.

14.62. Приняв, что морская вода содержит 35 г/л соли (в основном NaCl), рассчитайте для морской воды: а) осмотическое давление; б) понижение точки замерзания; в) повышение температуры кипения. Криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные воды равны 1,86 и 0,516; плотность раствора примите равной 1 г/мл.

14.63. Некоторый раствор нелетучего недиссоциирующего вещества в воде имеет при 18 °С осмотическое давление 5 бар. Определите повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания этого раствора. Криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные воды равны 1,86 и 0,516; плотность раствора примите равной 1 г/мл.

14.64. Давление пара раствора тростникового сахара в 1 кг воды составляет 98,88 % от давления пара чистой воды при той же T . Вычислите температуру кипения и осмотическое давление этого раствора при 373 К; плотность раствора принять равной 1000 кг/м³, $E = 0,516$.

14.65. Вычислите температуру замерзания раствора, содержащего 7,308 г хлорида натрия в 250 г воды, если при 291 К осмотическое давление этого раствора $2,1077 \cdot 10^6$ Па, плотность 1000 кг/м³, удельная теплота плавления воды 333,48 кДж/кг.

14.66. Температура замерзания разбавленного водного раствора тростникового сахара 272,171 К (T замерзания чистой воды 273,15 К; криоскопическая константа воды 1,86). Давление пара чистой воды при этой же температуре 568,6 Па. Вычислите давление пара раствора.

14.67. Вычислите температуру замерзания водного раствора, если давление его пара составляет 99 % от давления пара чистой воды при этой же T . Криоскопическая константа воды 1,86.

14.68. Рассчитайте моляльность водного раствора вещества, если при некоторой температуре давление его пара равно $1,0109 \cdot 10^5$ Па, а давление пара чистой воды при этой T равно $1,0264 \cdot 10^5$ Па.

14.69. Водный раствор замерзает при 271,5 К. Определите его температуру кипения и давление паров над раствором при 298 К. Криоскопическая константа воды 1,86; эбуллиоскопическая константа воды 0,516; давление пара чистой воды при 298 К равно 3168 Па.

14.70. Давление пара воды при 293 К равно 2338,5 Па, давление пара раствора 2295,8 Па. Определите осмотическое давление этого раствора при 313 К, если плотность раствора равна 1010 кг/м^3 , молекулярная масса растворенного вещества 60 г/моль.

15. Растворы газов. Идеальная растворимость твердых веществ

Растворимость газа (т.е. количество газа, растворенного в единице объема раствора, который находится в равновесии с газообразной фазой) зависит от целого ряда факторов, прежде всего от температуры и парциального давления газа.

Растворимость газа увеличивается с ростом давления. Если газ малорастворим в данной жидкости и его давление невелико, то растворимость газа (q , г/м³ или моль/м³) пропорциональна его давлению:

$$\frac{q}{p} = K' \quad - \text{выражение закона Генри, найденного опытным путем,}$$

где p – парциальное давление газа; K' – константа Генри – мера растворимости газа в жидкости, $[K'] = \text{г}/(\text{м} \cdot \text{Н})$ или моль/(\text{м} \cdot \text{Н}).

Иная форма записи закона Генри:

$$p_2 = kN_2,$$

где p_2 – парциальное давление газа; N_2 – мольная доля газа в насыщенном растворе; k – коэффициент Генри, $[k] = \text{Па}$. Для идеальных растворов идеальных газов $k = p_2^o$, где p_2^o – давление насыщенного пара сжиженного газа при той же температуре.

Растворимость газа выражают также через коэффициент растворимости газа и коэффициент поглощения газа. Коэффициент растворимости газа α показывает, сколько объемов газа растворяется в одном объеме раствора при данной T ; α зависит от T , но не зависит от p (для идеальных и предельно разбавленных растворов идеальных газов):

$$\frac{V_{\text{г}}}{V} = K' \frac{RT}{M_2} = \alpha,$$

где M_2 – молекулярная масса газа.

Растворимость газа может быть также выражена в объемах газа, приведенных к 0 °С:

$$\beta = \frac{V_{\text{г}}^o}{V} = \frac{V_{\text{г}}}{V} \cdot \frac{273}{T} = \alpha \cdot \frac{273}{T},$$

где β – коэффициент поглощения (коэффициент абсорбции) газа (как и α , не зависит от p в границах применимости закона Генри).

Идеальная растворимость газа, т.е. растворимость его в идеальном растворе, может быть вычислена по закону Рауля–Генри:

$$N = \frac{f_2}{f_2^o}; \quad \text{если } f_2 = p_2 = 1 \text{ атм, то } N = \frac{f_2}{f_2^o} = \frac{p_2}{p_2^o} = \frac{1}{f_2^o},$$

f_2^o – летучесть насыщенного пара сжиженного газа при той же T , при которой определяется растворимость. Из этого уравнения вытекает, что идеальная растворимость газа не зависит от природы растворителя; ее зависимость от давления выражается графически прямой линией.

При небольших давлениях (в области применимости закона Генри) компонент газовой смеси растворяется в жидкости независимо от других компонентов, в соответствии со своим парциальным давлением и коэффициентом растворимости. Состав растворенной газовой смеси отличается от состава газовой смеси над раствором. Относительное содержание более растворимых газов в растворе будет больше, чем в газовой смеси.

Присутствие в растворе третьего компонента влияет на растворимость газов. В солевых растворах растворимость газов, как правило, меньше, чем в чистой воде. Зависимость растворимости газа в водном растворе соли от концентрации соли (c) выражается формулой Сеченова:

$$\lg \frac{N}{N_o} = -k c,$$

где N и N_0 – мольная доля газа в солевом растворе с концентрацией c и мольная доля в растворе в чистой воде (при одинаковых p газа и T); k – константа, характерная для данной соли.

Зависимость растворимости газа от температуры выражают уравнением в дифференциальной форме

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T} \right)_{p, \text{нас. р-р}} = \frac{\Delta H_2^m}{RT^2}$$

или уравнением в интегральной форме (для интервала температур, в котором $\Delta H_2^* = \text{const}$)

$$\ln \frac{(N_2)_{T_2}}{(N_2)_{T_1}} = -\frac{\Delta H_2^m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где ΔH_2^m – дифференциальная теплота растворения газа в насыщенном растворе.

Растворимость твердого вещества в идеальном растворе при температуре T описывается уравнением Шредера

$$\ln N = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right),$$

где N – мольная доля растворенного вещества в растворе; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия (теплота) плавления растворенного вещества. Уравнение Шредера является точным при условиях: 1) раствор идеален в интервале от мольной доли $N = 1$ до N и из него кристаллизуется чистый компонент; 2) мольная теплота плавления компонента остается постоянной в пределах от температуры плавления до той температуры, при которой его растворимость равна N .

Задачи

Пример 1. Сухой воздух содержит 21 % (об.) O_2 . Рассчитайте массу кислорода, растворенного в 1 л воды при насыщении ее воздухом при $1,013 \cdot 10^5$ Па и 25°C . Константа Генри K' для кислорода равна $4,02 \cdot 10^{-4}$ г/(м·Н).

Для решения задачи воспользуемся законом Генри в форме $K' = \frac{q}{p}$, откуда находим растворимость газа в г/м³.

$$q = K' \cdot p = 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 40,72 \text{ г/м}^3.$$

Воздух по условию задачи содержит лишь 21 % кислорода, поэтому масса кислорода, растворенная в воде, будет равна $40,72 \cdot 0,21 = 8,55 \text{ г/м}^3 = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$.

Ответ: $m = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

Пример 2. Какое количество сероводорода растворится в 4 л воды при 283 К под давлением $5,066 \cdot 10^5$ Па? Растворимость сероводорода в воде при 283 К и стандартном давлении равна $5,16 \text{ кг/м}^3$.

Зная растворимость сероводорода в воде, определим константу уравнения Генри:

$$K' = \frac{q}{p} = \frac{5,16}{1,0133 \cdot 10^5} = 5,09 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3 = 5,09 \cdot 10^{-2} \text{ г/м}^3.$$

Определив константу Генри, можем рассчитать растворимость газа при изменившемся давлении:

$$q = K' \cdot p = 5,09 \cdot 10^{-2} \cdot 5,066 \cdot 10^5 = 25,8 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3 = 25,8 \text{ г/л}.$$

Если в 1 л растворяется 25,8 г сероводорода, то в 4 л $25,8 \cdot 4 = 103,2 \text{ г}$.

Ответ: $m = 103,2 \text{ г}$.

Пример 3. При 20°C и 800 гПа 1 л воды поглощает 0,053 л NO . Вычислите коэффициент растворимости и коэффициент поглощения газа.

Коэффициент растворимости газа α показывает, сколько объемов газа растворяется в 1 объеме растворителя, т.е. из условия задачи можно сделать вывод, что $\alpha = 0,053$.

Коэффициент поглощения газа выражается как растворимость газа, выраженная в объемах, приведенных к 0 °С:

$$\beta = \alpha \cdot \frac{273}{T} = 0,053 \cdot \frac{273}{20 + 273} = 0,049.$$

Ответ: $\alpha = 0,053$; $\beta = 0,049$.

Пример 4. Сколько кубометров воды надо взять, чтобы в ней при 20 °С растворился 1 кг Cl₂, парциальное давление которого равно 253 гПа? Коэффициент растворимости α для Cl₂ при 20 °С равен 2,3.

Из выражения коэффициента растворимости газа определяем константу Генри.

$$\alpha = K' \frac{RT}{M_{\text{Cl}_2}}, \quad K' = \frac{\alpha \cdot M_{\text{Cl}_2}}{RT} = \frac{2,3 \cdot 71}{8,314 \cdot 293} = 0,067 \text{ г/м} \cdot \text{Н}.$$

Далее рассчитаем растворимость газа:

$$q = K' \cdot p = 0,067 \cdot 253 \cdot 10^2 = 1695,1 \text{ г/м}^3.$$

В 1 м³ воды может раствориться 1695,1 г, тогда 1000 г молей растворится в V м³ воды:

$$V = \frac{1000 \cdot 1}{1695,1} = 0,59 \text{ м}^3.$$

Ответ: $V = 0,59 \text{ м}^3$.

Пример 5. Коэффициент растворимости CO₂ при 0 °С $\alpha = 1,713$, а при 30 °С $\alpha = 0,665$. Рассчитайте объем CO₂, который выделится из 1 л воды, насыщенной CO₂ при 0 °С и 10,13·10⁵ Па и нагретой до 30 °С, причем давление газа снижено до 1,013·10⁵ Па.

1. Зная коэффициент растворимости CO₂ при 0 °С, вычислим константу Генри при условиях 1 (0 °С, 10,13·10⁵ Па), а затем растворимость газа:

$$K' = \frac{\alpha \cdot M_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{1,713 \cdot 44}{8,314 \cdot 273} = 3,32 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{м}} \cdot \text{Н};$$

$$q = K' \cdot p = 3,32 \cdot 10^{-2} \cdot 10,13 \cdot 10^5 = 33,63 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3.$$

2. Проведем аналогичные вычисления для условий 2 (30 °С, 1,013·10⁵ Па):

$$K' = \frac{\alpha \cdot M_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{0,665 \cdot 44}{8,314 \cdot 303} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ г/м} \cdot \text{Н};$$

$$q = K' \cdot p = 1,16 \cdot 10^{-2} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,175 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3.$$

3. Зная, как изменяется растворимость газа при изменении внешних условий, можем рассчитать, сколько CO₂ выделится из 1 л воды:

$$m_{\text{CO}_2} = 33,63 - 1,175 = 32,455 \text{ г}.$$

Теперь определим объем, соответствующий данной массе газа:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} RT}{p} = \frac{\frac{32,455}{44} \cdot 8,314 \cdot 303}{1,013 \cdot 10^5} = 0,01835 \text{ м}^3 = 18,35 \text{ л}.$$

Ответ: $V = 18,35 \text{ л}$.

Пример 6. Рассчитайте растворимость висмута в кадмии при 150 и 200 °С. Энтальпия плавления висмута при температуре плавления (273 °С) равна 10,5 кДж/моль. Считайте, что образуется идеальный раствор и энтальпия плавления не зависит от температуры.

Растворимость твердого вещества в идеальном растворе при температуре T описывается уравнением Шредера:

$$\ln N = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right),$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления висмута при температуре плавления.

$$\ln N = \frac{10,5 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{423} \right) = -0,673;$$

$$\begin{aligned} N_{Bi}^{150} &= 0,51; \\ \ln N &= \frac{10,5 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{546} + \frac{1}{473} \right) = -0,357; \\ N_{Bi}^{200} &= 0,70. \end{aligned}$$

Ответ: $N_2 = 0,510$ и $0,700$.

15.1. При 295 К и 51987 Па растворимость N_2 в анилине составляет $10,6 \text{ кг/м}^3$, а при 154 628 Па и той же T – $31,6 \text{ кг/м}^3$. Соблюдается ли закон Генри?

15.2. Вычислите константу Генри K' для азота при 298 К и 760 торр, если коэффициент поглощения β равен 0,0143.

15.3. При 20 °С и $1,013 \cdot 10^5$ Па 1 объем воды растворяет 0,03405 объема O_2 и 0,01696 объема N_2 . Рассчитайте процентное содержание O_2 и N_2 при растворении воздуха (79,1 % об. N_2 и 20,9 % об. O_2) в воде.

15.4. Коэффициенты Генри k для кислорода и азота в воде при 25 °С равны соответственно $4,40 \cdot 10^9$ и $8,68 \cdot 10^9$ Па. Рассчитайте состав (в %) воздуха, растворенного в воде при 25 °С, если воздух над водой состоит из 80 % об. N_2 и 20 % об. O_2 , а его давление равно 1 атм.

15.5. Рассчитайте растворимость CO_2 в воде при $5,065 \cdot 10^5$ Па и 25 °С. Константа Генри K' равна $7,492 \cdot 10^{-3} \text{ г/(м} \cdot \text{Н)}$.

15.6. При стандартных условиях 1 объем воды растворяет 0,757 объема CO и 0,530 объема NO . Растворимость CO в 1 М растворе $Mg(NO_3)_2$ составляет 0,559. Рассчитайте растворимость NO в этом растворе.

15.7. При 20 °С и 933 гПа 100 мл воды поглощают $3,54 \text{ см}^3$ CH_4 . Вычислите коэффициент растворимости газа α и коэффициент поглощения газа β .

15.8. В закрытом сосуде при 20 °С и 960 гПа содержится 5 л H_2S . Какое количество воды необходимо добавить, чтобы парциальное давление H_2S в сосуде понизилось до 800 гПа? Коэффициент растворимости H_2S равен 2,79.

15.9. Вычислите теплоту растворения азота в воде (при парциальном давлении азота 760 мм рт. ст.), если при 273 К коэффициент Генри k равен $4,02 \cdot 10^7$ мм рт. ст., а при 293 К он равен $6,12 \cdot 10^7$ мм рт. ст.

15.10. Растворимость H_2S в воде при 20 °С и 1 атм равна 0,385 г/л. Вычислите массу H_2S , растворенного в 2 л воды при 20 °С и 3 атм.

15.11. В баллон вместимостью 10 л с метаном при 298 К и $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па налили 1 л воды. Общее давление в баллоне стало равным $9,866 \cdot 10^4$ Па. Сколько граммов метана растворилось в воде?

15.12. Определите состав растворенных в воде газов при 0 °С, если состав газовой смеси над водой 70 % об. O_2 и 30 % об. CO_2 . Коэффициенты растворимости α для O_2 и CO_2 соответственно равны 0,049 и 1,7.

15.13. Коэффициент Генри k для CO_2 в воде при 25 °С равен $1,25 \cdot 10^6$ торр. Рассчитайте растворимость (в единицах моляльности) CO_2 в воде при 25 °С, если парциальное давление CO_2 над водой равно 0,1 атм.

15.14. При изучении зависимости растворимости CO_2 в воде от давления при постоянной температуре 25 °С получено следующее эмпирическое уравнение:

$$V = 0,755p - 0,0042p^2,$$

где V – количество $\text{см}^3 \text{CO}_2$, приведенное к н.у., поглощенных 1 мл воды; уравнение справедливо в интервале давлений 10,95–62,9 атм. Вычислите константу Генри.

15.15. При 22 °С и давлении 390 мм рт. ст. растворимость H_2 в анилине равна 10,6 г/л, а при 1160 мм рт. ст. и той же температуре 31,6 г/л. Соблюдается ли в этом случае закон Генри?

15.16. Растворимость CO в медноаммиачном растворе оксида меди (I) при нагревании от 0 до 70 °С уменьшилась в 69,5 раз. Определите теплоту растворения CO в медноаммиачном растворе.

15.17. Растворимость CO в медноаммиачных растворах оксида меди (I) при нагревании от 0 до 70 °С уменьшилась в 69,5 раз. Определите относительное понижение растворимости при нагревании от 0 до 30 °С (см. задачу 15.16).

15.18. Теплота растворения SO_2 в соляровом масле $\Delta H = -38,1$ кДж/моль. Определите растворимость SO_2 в соляровом масле при 0 °С, если растворимость при 10 °С составляет 40,6 г/л.

15.19. Коэффициент Генри k для кислорода в воде при 273,2 и 283,2 К равен $2,0726 \cdot 10^6$ и $2,6652 \cdot 10^6$ Па соответственно. Вычислите теплоту растворения кислорода в воде.

15.20. Пользуясь справочными данными о растворимости кислорода и азота: а) рассчитайте константы Генри; б) количество этих газов в 1 м^3 воды в контакте с воздухом при 20 °С. Воздух над водой состоит из 80 % об. N_2 и 20 % об. O_2 .

15.21. Растворимость метана в ксилоле при –20 °С и давлении 50 торр равна 0,5 объема (приведенного к н.у.) на 1 объем растворителя. Определите растворимость (в тех же единицах) при –20 °С и давлении 700 торр, считая, что закон Генри выполняется.

15.22. Найдите растворимость ацетилена в идеальном растворе при 0 °С и 1 атм, если давление пара жидкого ацетилена при 0 °С равно 26,3 атм. Результат расчета сопоставьте с опытными данными, согласно которым при 0 °С и давлении 760 торр в 1 объеме 100%-го этилового спирта (плотность 0,789 г/мл) растворяется 8,5 объемов ацетилена.

15.23. Коэффициенты Генри k для кислорода и азота при растворении их в воде при 273,2 К равны соответственно $1,91 \cdot 10^7$ и $4,09 \cdot 10^7$ Па. Рассчитайте понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха (80 % об. N_2 и 20 % об. O_2) при $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Криоскопическая константа воды 1,86.

15.24. Рассчитайте идеальную растворимость азота при 1013 гПа и 20 °С, если нормальная температура кипения равна –195,8 °С и $(\Delta H_{\text{исп}})_{\text{н.т.к.}} = 5577,3$ Дж/моль. Определите расхождение между вычисленным и опытным значением коэффициента абсорбции азота гептаном, который при 1013 гПа и 20 °С равен 0,254. Молярный объем гептана принять равным $146,4 \text{ см}^3/\text{моль}$.

15.25. Найдите идеальную растворимость азота в этаноле при 298 К и 1 атм и сравните с опытной величиной $0,1312 \text{ м}^3$ (при н.у.) / м^3 спирта. Давление насыщенного пара азота при –157,6 и –148,3 °С составляет 20 и 30 торр соответственно; плотность спирта можно принять равной 0,789 г/мл. В чем причина значительного расхождения между опытной и рассчитанной величинами?

15.26. Определите растворимость этана в идеальном растворе при 1 атм и 35 °С, если для температурной зависимости давления насыщенного пара этана можно воспользоваться уравнением

$$\lg p = 4,67281 - \frac{1030,628}{312,233 + t}.$$

Результаты расчета сопоставьте со следующими экспериментальными данными:

Растворитель	C_2H_5OH ($\rho = 0,789$ г/мл)	$CH_3COOC_2H_5$ ($\rho = 0,899$ г/мл)	C_7H_{16} ($\rho = 0,684$ г/мл)
Растворимость этана, в объемах, приведенных к н.у., на 1 объем растворителя	1,8968	2,6902	3,8498

Объясните, в чем причина отклонения расчетных и экспериментальных данных.

15.27. Сколько граммов этилена можно растворить в 1 л бензола при 20 °С, если давление паров жидкого этилена при 0 °С равно $p_1 = 40,82 \cdot 10^5$ Па, а при -10 °С $p_2 = 32,42 \cdot 10^5$ Па. Плотность бензола 0,878 г/см³. Раствор этилена в бензоле считать идеальным.

15.28. Растворимость метана в воде характеризуется следующими коэффициентами абсорбции при различной температуре:

$t, ^\circ C$	0	10	20	30	40
β	0,05563	0,04177	0,03308	0,02762	0,02369

Определите молярную концентрацию метана при насыщении воды метаном под парциальным давлением 1013 гПа и указанных температурах, а также теплоту растворения, считая, что растворимость метана в воде подчиняется законам идеальных растворов.

15.29. При 15 °С растворимость водорода в воде и водном растворе NaCl различной концентрации характеризуется следующими коэффициентами абсорбции:

C_{NaCl} , моль/л	0	1,0	2,0	3,0
β	0,01833	0,01478	0,01144	0,00880

Сколько водорода (по массе) растворится в 1 м³ воды и в 1 м³ раствора, содержащего 3 кг/м³ NaCl, при 15 °С и парциальном давлении водорода 1013 гПа?

15.30. Растворимость молочной кислоты в 100 г воды составляет 2,35 г при 0 °С и 6,76 г при 24,8 °С. Рассчитайте теплоту растворения кислоты в воде.

15.31. Метан плавится при 90,5 К и имеет теплоту плавления 970,7 Дж/моль. Определите растворимость метана в жидком азоте при 50 К, принимая, что эти вещества образуют идеальный раствор.

15.32. Рассчитайте идеальную растворимость антрацена в толуоле при 25 °С. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217 °С) равна 28,8 кДж/моль.

15.33. Рассчитайте идеальную растворимость *n*-дибромбензола в бензоле при 20 и 40 °С. Энтальпия плавления *n*-дибромбензола при температуре его плавления (86,9 °С) равна 13,22 кДж/моль.

15.34. Рассчитайте идеальную растворимость нафталина в бензоле при 25 °С. Энтальпия плавления нафталина при температуре его плавления (80,0 °С) равна 19,29 кДж/моль.

15.35. Рассчитайте температуру, при которой чистый кадмий находится в равновесии с раствором Cd–Bi, молярная доля Cd в котором равна 0,846. Энтальпия плавления кадмия при температуре плавления (321,1 °С) составляет 6,23 кДж/моль.

15.36. Растворимость твердого ацетилен в жидких кислороде и азоте составляет:

T, K	90,7	68,5
$N(C_2H_2)$ в O_2	$6,76 \cdot 10^{-6}$	$0,794 \cdot 10^{-6}$
$N(C_2H_2)$ в N_2	$13,6 \cdot 10^{-6}$	$0,955 \cdot 10^{-6}$

Считая эти растворы идеальными, определите теплоту растворения ацетилена в указанных растворителях.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Основные физические постоянные

Газовая постоянная	R	8,31441 Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ 1,987216 кал·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ 0,082058 л·атм·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Объем 1 моля идеального газа при нормальных условиях		22,41383·10 ⁻³ м ³ ·моль ⁻¹
Стандартное давление	p^0	1,01325·10 ⁵ Па (точно) 760 торр (точно)
Ноль по шкале Цельсия		273,15 К (точно)
Постоянная Авогадро	N_A	6,022045·10 ²³ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	1,380662·10 ⁻²³ Дж·К ⁻¹
Постоянная Планка	h	6,626075·10 ⁻³⁴ Дж·с
Квант момента количества движения	$\hbar = h/2\pi$	1,05443·10 ⁻³⁴ Дж·с
Диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная)	ϵ_0	8,85418782·10 ⁻¹² Ф/м
Магнитная проницаемость вакуума (магнитная постоянная)	μ_0	1,256637061·10 ⁻⁶ Гн/м
Заряд электрона (элементарный заряд)	e	1,6021892·10 ⁻¹⁹ Кл
Постоянная Фарадея	$F = N_A e$	96484,56 Кл·моль ⁻¹
Масса покоя электрона	m_e	9,109534·10 ⁻³¹ кг
Масса покоя протона	m_p	1,6726485·10 ⁻²⁷ кг
Масса покоя нейтрона	m_n	1,6749543·10 ⁻²⁷ кг
Скорость света в вакууме	c	299792458 м·с ⁻¹ (точно)
Ускорение свободного падения	g	9,80665 м·с ⁻² (точно)
Гравитационная постоянная	G	6,6720·10 ⁻¹¹ Н·м ² /кг ²
Электрический момент диполя		1,602·10 ⁻²⁹ Кл·м (4,8029 D)
Атомная единица массы, равная 1/12 атомной массы ¹² C (точно)	а.е.м.	1,6605655·10 ⁻²⁷ кг

Соотношения между единицами измерения

1 Дж = 10 ⁷ эрг = 0,239 кал	1 кгс (килограмм-сила, уст.) = 9,80665 Н
1 кал = 4,184 Дж (точно)	1 дин (дина, уст.) = 1·10 ⁻⁵ Н
1 эВ = 96,484 кДж·моль ⁻¹ = 1,60219·10 ⁻¹⁹ Дж	1 кгс/м ² (килограмм-сила на кв. метр, уст.) = 9,80665 Па
1 а.е.м. = 1,49244·10 ⁻¹⁰ Дж = 931,502 МэВ	1 мм вод. ст. (уст.) = 9,80665 Па
1 кг = 8,98755·10 ¹⁶ Дж = 5,60954·10 ²⁹ МэВ	1 кгс·м (килограмм-сила-метр, уст.) = 9,80665 Дж
1 атм (физич.) = 1,01325·10 ⁵ Па (точно)	1 л·атм (литр-атмосфера, уст.) = 101,325 Дж
1 ат (технич., уст.) = 9,80665·10 ⁴ Па	1 Вт·ч (Ватт-час, уст.) = 3,60 кДж
1 бар = 10 ⁵ Па = 0,987 атм = 750 торр	1 кар (карат) = 2·10 ⁻⁴ кг
1 торр = 1 мм рт. ст. = 133,322 Па	
1 Д (Дебай) = 3,33564·10 ⁻³⁰ Кл·м	
1° (градус) = (π/180) рад ≈ 1,745329·10 ⁻² рад	

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Единицы измерения физических величин

Международная система единиц (СИ) предусматривает использование следующих основных единиц:

- длина – метр;
- масса – килограмм;
- время – секунда;
- сила электрического тока – ампер;
- термодинамическая температура – кельвин;
- сила света – кандела;
- количество вещества – моль.

Обозначения единиц измерения

Название	Обозначение		Название	Обозначение	
	Русское	Международное		Русское	Международное
Ампер	А	A	Микрон	мк	μ
Ангстрем	Å	Å	Миллиметр ртутн. столба	мм рт. ст.	mm Hg
Атмосфера	атм	atm	Минута	мин	Min
Бар	бар	bar	Моль	моль	Mol
Ватт	Вт	W	Ньютон	Н	N
Вольт	В	V	Ом	Ом	Ω
Гаусс	Гс	Gs	Паскаль	Па	Pa
Герц	Гц	Hz	Пуаз	П	P
Грамм	г	g	Сантиметр	см	Cm
Дебай	Д	D	Секунда	с	S
Джоуль	Дж	J	Сименс	См	S
Дина	дн	dyn	Тесла	Т	T
Калория	кал	cal	Торр (мм рт. ст.)	торр	Torr
Кельвин	К	K	Фарада	Ф	F
Килограмм	кг	kg	Час	ч	H
Кулон	Кл	C	Электронвольт	эВ	eV
Литр	л	l	Эрг	эрг	Erg
Метр	м	m			

Десятичные приставки к названиям единиц

10 ⁻¹	деци	d	д	10	дека	da	де
10 ⁻²	санти	c	с	10 ²	гекто	h	г
10 ⁻³	милли	m	м	10 ³	кило	K	к
10 ⁻⁶	микро	μ	мк	10 ⁶	мега	M	М
10 ⁻⁹	нано	n	н	10 ⁹	гига	G	Г
10 ⁻¹²	пико	p	п	10 ¹²	тера	T	Т
10 ⁻¹⁵	фемто	f	ф	10 ¹⁵	пета	P	
10 ⁻¹⁸	атто	a	А	10 ¹⁸	экса	E	

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Греческий алфавит

Α α	альфа	Ν ν	ни (ню)
Β β	бета	Ξ ξ	кси
Γ γ	гамма	Ο ο	омикрон
Δ δ	дельта	Π π	пи
Ε ε	эпсилон	Ρ ρ	ро
Ζ ζ	дзета	Σ σ ς	сигма
Η η	эта	Τ τ	тау
Θ θ ϑ	тэта	Υ υ	ипсилон
Ι ι	йота	Φ φ	фи
Κ κ	каппа	Χ χ	хи
Λ λ	ламбда	Ψ ψ	пси
Μ μ	ми (мю)	Ω ω	омега

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов в растворе

Теплоемкость [Дж/(моль·К)] в указанном в таблице интервале температур выражается уравнениями:

$$C_p^o = a + bT + c'/T^2 \quad \text{или} \quad C_p^o = a + bT + cT^2.$$

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^o = f(T)$			Температур- ный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Простые вещества								
Ag (кр.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	–0,25	273–1234
Al (кр.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	–	273–932
As (серый.)	0	35,61	0	24,74	23,28	5,74	–	298–800
Au (кр.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	–	298–1336
B (кр.)	0	5,86	0	11,09	16,78	9,04	–7,49	298–1700
Ba -α	0	60,67	0	28,28	22,26	13,81	–	298–643
Ba -β	$\Delta H_{643}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,63$	–	–	–	10,46	29,29	–	643–983
Be (кр.)	0	9,54	0	16,44	19,16	8,87	–4,77	298–1556
Bi (кр.)	0	56,90	0	26,02	18,79	22,59	–	298–544,5
Br (г.)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98	1,34	0,36	298–1000
					18,33	3,88	–0,84 ($c \cdot 10^6$)	1000–2500
Br [–] (г.)	–218,87	163,39	–238,67	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
Br ₂ (г.)	0	152,21	0	75,69	75,69	–	–	298–332
Br ₂ (ж.)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	–1,26	298–1600
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11	9,12	13,22	–6,19	298–1200
C (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	–8,54	298–2500
C (г.)	716,67	157,99	671,28	20,84	20,80	–	–	298–1600
C ₂ (г.)	830,86	199,31	774,86	43,21	30,67	3,97	10,19	298–2000
Ca-α	0	41,63	0	26,36	22,22	13,93	–	273–713
Cd-α	0	51,76	0	25,94	22,22	12,30	–	273–594
Cl (г.)	121,34	165,08	105,35	21,84	23,14	–0,67	–0,96	298–2000
Cl [–] (г.)	–233,63	153,25	–239,86	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
Cl ₂ (г.)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	–2,85	298–3000
Co-α	0	30,04	0	24,81	19,83	16,75	–	298–700
Cr (кр.)	0	23,64	0	23,35	24,43	9,87	–3,68	298–2000
Cs (кр.)	0	84,35	0	31,38	31,38	–	–	273–301,8
Cu (кр.)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	–	298–1357
D (г.)	221,67	123,24	206,52	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
D ₂ (г.)	0	144,86	0	29,20	28,58	0,88	1,96 ($c \cdot 10^6$)	298–1500
F (г.)	79,38	158,64	62,30	22,75	23,70	–3,21	–	298–500
					21,08	–0,10	2,67	500–3000
F [–] (г.)	–259,68	145,47	–266,61	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
F ₂ (г.)	0	202,67	0	31,30	24,56	2,51	–3,51	298–2000
Fe-α	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	–	298–700
					–159,80	181,00	332,36	700–1000
Ga (кр.)	0	41,09	0	26,07	26,07	–	–	298–302,9
Ge (кр.)	0	31,09	0	23,35	25,02	3,43	–2,34	298–1210
H (г.)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
H ⁺ (г.)	1536,21	108,84	1517,00	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
H [–] (г.)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
H ₂ (г.)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298–3000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Hg (ж.)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298–629,9
Hg (г.)	61,30	174,85	31,80	20,79	20,79	–	–	до 4 000 К
I (г.)	106,76	180,67	70,21	20,79	20,07	0,68	0,46	298–3000
I (г.)	– 195,02	169,15	– 221,92	20,79	20,79	–	–	до 20 000 К
I ₂ (кр.)	0	116,14	0	54,44	40,12	49,79	–	298–385
I ₂ (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	–0,71	298–3000
In (кр.)	0	57,82	0	26,74	20,25	21,59	–	298–430
K (кр.)	0	64,18	0	29,58	5,61	81,17	–	298–335
La (кр.)	0	56,90	0	27,82	25,80	6,70	–	298–1153
Li (кр.)	0	28,24	0	24,73	6,86	46,44	3,51	298–450
Mg (кр.)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	–0,42	298–920
Mn-α	0	32,01	0	26,28	23,85	14,14	–1,59	298–980
Mo (кр.)	0	28,62	0	24,06	21,67	6,95	–	298–2890
N ₂ (г.)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	–	298–2500
Na (кр.)	0	51,21	0	28,24	16,82	37,82	–	298–371
Na (ж.)	$\Delta H_{371}^{плвл} = 2,60$	–	–	–	–	–	–	–
Ni-α	0	29,87	0	26,07	16,99	29,46	–	298–633
Ni-β	$\Delta H_{633}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,38$	–	–	–	25,10	7,53	–	633–1725
O (г.)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298–3000
O ⁺ (г.)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	–	–	298–2500
O [–] (г.)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	–0,02	0,75	298–3000
O ₂ (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	–3,77	298–3000
O ₃ (г.)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	–9,04	298–1500
P (бел.)	0	41,09	0	23,82	23,82	–	–	273–317
P (ж.)	$\Delta H_{317,3}^{плвл} = 0,66$	–	–	–	26,33	–	–	317–550
P (красн.)	– 17,45	22,80	–12,00	21,39	16,95	14,89	–	298–870
P ₂ (г.)	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	–4,31	298–2000
Pb (кр.)	0	64,81	0	26,82	24,23	8,71	–	298–601
Pb (ж.)	$\Delta H_{601}^{плвл} = 4,77$	–	–	–	32,49	–3,09	–	601–1200
Pt (кр.)	0	41,55	0	25,86	24,02	5,61	–	298–2000
Ra (кр.)	0	(71,2)	0	(27,2)	–	–	–	–
Rb (кр.)	0	76,23	0	30,88	30,88	–	–	298–310
S (монокл.)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368–392
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273–368
S (г.)	278,81	167,75	238,31	23,67	–	–	–	–
S ₂ (г.)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	–3,51	298–2000
Sb (кр.)	0	45,69	0	25,23	23,10	7,28	–	273–900
Se (кр.)	0	42,44	0	25,36	18,95	23,01	–	273–490
Si (кр.)	0	18,83	0	19,99	22,82	3,86	–3,54	298–1685
Sn (бел.)	0	51,55	0	26,99	21,59	18,10	–	298–505
Sn (ж.)	$\Delta H_{505}^{плвл} = 7,03$	–	–	–	21,54	6,15	12,88	505–800
Sr (кр.)	0	55,69	0	26,36	22,22	13,89	–	298–800
Te (кр.)	0	49,50	0	25,71	19,12	22,09	–	298–720
Th-α	0	53,39	0	27,32	23,56	12,72	–	298–1600
Ti-α	0	30,63	0	25,02	21,10	10,54	–	298–1155
Tl-α	0	64,18	0	26,32	22,01	14,48	–	273–500
U-α	0	50,29	0	27,66	16,19	30,63	2,05	298–940
W (кр.)	0	32,64	0	24,27	22,91	4,69	–	298–2500
Zn (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	–	273–690
Zr-α	0	38,99	0	25,44	21,97	11,63	–	298–1135

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Неорганические соединения								
AgBr (кр.)	-100,42	107,11	-97,02	52,30	33,18	64,43	—	298–700
AgCl (кр.)	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,30	298–725
AgI-α	-61,92	115,48	-66,35	54,43	24,35	100,83	—	298 – 420
AgNO ₃ -α	-124,52	140,92	-33,60	93,05	36,65	189,12	—	298 – 433
Ag ₂ O (кр.)	-30,54	121,75	-10,90	65,86	55,48	29,46	—	298 – 500
Ag ₂ S-α	-31,80	143,51	-39,70	76,53	64,60	39,96	—	298 – 449
Ag ₂ SO ₄ (кр.)	-715,88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	—	298 – 597
AlBr ₃ (кр.)	-513,38	180,25	-490,60	100,50	49,95	169,58	—	298 – 370
AlCl ₃ (кр.)	-704,17	109,29	-628,58	91,00	77,12	47,83	—	273 – 453
AlF ₃ -α	-1510,42	66,48	-1431,15	75,10	72,26	45,86	-9,62	298 – 727
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04	114,55	12,89	-34,31	298 – 1800
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	-3441,80	239,20	-3100,87	259,41	366,31	62,59	-112,47	298 – 1100
AsCl ₃ (ж.)	-305,01	216,31	-259,16	133,47	—	—	—	—
AsCl ₃ (г.)	-270,34	328,82	-258,04	75,48	82,09	1,00	-5,94	298 – 2000
As ₂ O ₃	-653,87	122,72	-577,03	112,21	59,83	175,73	—	298 – 582
(клаудетит)								
As ₂ O ₃	-656,89	108,32	-576,16	95,65	35,02	203,34	—	298 – 548
(арсенолит)								
As ₂ O ₅ (кр.)	-921,32	105,44	-478,69	116,52	—	—	—	—
BCl ₃ (г.)	-402,96	290,08	-387,98	62,63	70,54	11,97	-10,21	298 – 1000
BF ₃ (г.)	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46	52,05	28,03	-8,87	298 – 1000
B ₂ O ₃ (кр.)	-1270,43	53,84	-1191,29	62,76	36,53	106,32	-5,48	298 – 723
BaCO ₃ (кр.)	-1210,85	112,13	-1132,77	85,35	86,90	48,95	-11,97	298 – 1040
BaCl ₂ (кр.)	-859,39	123,64	-811,71	75,31	71,13	13,97	—	298 – 1195
Ba(NO ₃) ₂ (кр.)	-992,07	213,80	-797,23	151,63	125,73	140,37	-16,78	298 – 868
BaO (кр.)	-553,54	70,29	-525,84	46,99	53,30	4,35	-8,28	298 – 1270
Ba(OH) ₂ (кр.)	-943,49	100,83	-855,42	97,91	70,71	91,63	—	298 – 681
BaSO ₄ (кр.)	-1458,88	132,21	-1348,43	102,09	141,42	0,00	-35,27	298 – 1300
BeO (кр.)	-598,73	14,14	-569,54	25,56	35,35	16,74	-13,26	298 – 1175
BeSO ₄ (кр.)	-1200,81	77,97	-1089,45	85,69	71,78	99,69	-13,78	298 – 863
Bi ₂ O ₃ (кр.)	-570,70	151,46	-490,23	113,80	103,51	33,47	—	298 – 978
CO (г.)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298 – 2500
CO ₂ (г.)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298 – 2500
COCl ₂ (г.)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298 – 1000
COS (г.)	-141,70	231,53	-168,94	41,55	48,12	8,45	-8,20	298 – 1800
CS ₂ (ж.)	88,70	151,04	64,41	75,65	—	—	—	—
CS ₂ (г.)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298 – 1800
CaC ₂ -α	-59,83	69,96	-64,85	62,72	68,62	11,88	-8,66	298 – 720
CaCO ₃	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298 – 1200
(кальцит)								
CaCl ₂ (кр.)	-795,92	108,37	-749,34	72,59	71,88	12,72	-2,51	298 – 1055
CaF ₂ -α	-1220,89	68,45	-1168,46	67,03	59,83	30,46	1,97	298 – 1000
CaHPO ₄ (кр.)	-1808,56	111,38	-1675,38	110,04	138,41	55,10	-40,38	298–1000
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	-2397,46	189,45	-2148,60	197,07	—	—	—	—
(кр.)								
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	-3114,57	189,54	-2811,81	—	—	—	—	—
(кр.)								
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	-3408,29	259,83	-3057,00	258,82	—	—	—	—
·H ₂ O (кр.)								
Ca(NO ₃) ₂ (кр.)	-938,76	193,30	-743,49	149,33	122,88	153,97	-17,28	298–800
CaO (кр.)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95	298–1800

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Ca(OH) ₂ (кр.)	–985,12	83,39	–897,52	87,49	105,19	12,01	–19,00	298–600
CaS (кр.)	–476,98	56,61	–471,93	47,49	42,68	15,90	–	298–1000
CaSO ₄ (ангидрит)	–1436,28	106,69	–1323,90	99,66	70,21	98,74	–	298–1400
Ca ₃ (PO ₄) ₂ –α	–4120,82	235,98	–3884,90	227,82	201,84	166,02	–20,92	298–1373
CdCl ₂ (кр.)	–390,79	115,27	–343,24	73,22	61,25	40,17	–	298–841
CdO (кр.)	–258,99	54,81	–229,33	43,64	48,24	6,38	–4,90	298–1500
CdS (кр.)	–156,90	71,13	–153,16	47,32	53,97	3,77	–	298–1273
CdSO ₄ (кр.)	–934,41	123,05	–823,88	99,62	77,32	77,40	–	298–1273
ClO ₂ (г.)	104,60	257,02	122,34	41,84	48,28	7,53	–7,74	298–1500
Cl ₂ O (г.)	75,73	266,23	93,40	45,44	53,18	3,35	–7,78	298–2000
CoCl ₂ (кр.)	–312,54	109,29	–269,69	78,49	60,29	61,09	–	298–1000
CoSO ₄ (кр.)	–867,76	113,39	–760,83	103,22	–	–	–	–
CrCl ₃ (кр.)	–556,47	123,01	–486,37	91,80	79,50	41,21	–	298–1218
CrO ₃ (кр.)	–590,36	73,22	–513,44	69,33	82,55	21,67	–17,49	298–470
Cr ₂ O ₃ (кр.)	–1140,56	81,17	–1058,97	104,52	119,37	9,20	–15,65	298–1800
CsCl (кр.)	–442,83	101,18	–414,61	52,63	49,79	9,54	–	298–918
CsI (кр.)	–336,81	125,52	–331,77	51,88	48,53	11,21	–	298–894
CsOH (кр.)	–406,68	77,82	–354,71	–	–	–	–	–
CuCl (кр.)	–137,24	87,02	–120,06	48,53	38,27	34,38	–	298–703
CuCl ₂ (кр.)	–205,85	108,07	–161,71	71,88	67,44	17,56	–	298–766
CuO (кр.)	–162,00	42,63	–134,26	42,30	43,83	16,77	–5,88	298–1359
CuS (кр.)	–53,14	66,53	–53,58	47,82	44,35	11,05	–	298–1273
CuSO ₄ (кр.)	–770,90	109,20	–661,79	98,87	78,53	71,96	–	298 – 900
Cu ₂ O (кр.)	–173,18	92,93	–150,56	63,64	56,57	29,29	–	298 – 1500
Cu ₂ S (кр.)	–79,50	120,92	–86,27	76,32	39,25	130,54	–	298 – 376
D ₂ O (ж.)	–294,60	75,90	–243,47	84,31	–	–	–	–
D ₂ O (г.)	–249,20	198,23	–234,55	34,27	–	–	–	–
FeCO ₃ (кр.)	–738,15	95,40	–665,09	83,26	48,66	112,13	–	298 – 855
FeO (кр.)	–264,85	60,75	–244,30	49,92	50,80	8,61	–3,31	298 – 1650
FeS-α	–100,42	60,29	–100,78	50,54	0,502	167,36	–	298 – 411
FeS-β	$\Delta H_{411}^{\alpha \rightarrow \beta} = 4,39$	–	–	–	50,42	11,42	–	411 – 1468
FeSO ₄ (кр.)	–927,59	107,53	–819,77	100,58	–	–	–	–
FeS ₂ (кр.)	–177,40	52,93	–166,05	62,17	74,81	5,52	–12,76	298 – 1000
Fe ₂ O ₃ (кр.)	–822,16	87,45	–740,34	103,76	97,74	72,13	–12,89	298 – 1000
Fe ₃ O ₄ (кр.)	–1117,13	146,19	–1014,17	150,79	86,27	208,92	–	298 – 866
Ga ₂ O ₃ (кр.)	–1089,10	84,98	–998,24	92,05	112,88	15,44	–21,00	298 – 2068
GeO ₂ (гексаг.)	–554,71	55,27	–500,79	52,09	68,91	9,83	–17,70	298 – 1390
GeO ₂ (тетраг.)	–580,15	39,71	–521,59	50,17	66,61	11,59	–17,74	298 – 1300
HBr (г.)	–36,38	198,58	–53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298 – 1600
HCN (г.)	132,00	201,71	121,58	35,90	39,37	11,30	–6,02	298 – 2500
HCl (г.)	–92,31	186,79	–95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298 – 2000
HD (г.)	0,32	143,70	–1,47	29,20	29,25	–1,15	2,50 ($c \cdot 10^6$)	298 – 1500
HF (г.)	–273,30	173,67	–275,41	29,14	26,90	3,43	1,09	298 – 2500
HI (г.)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298 – 2000
HNCS (г.)	127,61	248,03	112,89	46,40	26,48	76,99	–34,18 ($c \cdot 10^6$)	298 – 1000
HNO ₃ (ж.)	–173,00	156,16	–79,70	109,87	–	–	–	–
HNO ₃ (г.)	–133,91	266,78	–73,78	54,12	–	–	–	–
H ₂ O (кр.)	–291,85	(39,33)	–	–	4,41	109,50	46,47 ($c \cdot 10^6$)	100 – 273
H ₂ O (ж.)	–285,83	69,95	–237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273 – 380
H ₂ O (г.)	–241,81	188,72	–228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298 – 2500
H ₂ O ₂ (ж.)	–187,86	109,60	–120,52	89,33	53,60	117,15	–	298 – 450

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
H ₂ O ₂ (г.)	-135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88	298 – 1500
H ₂ S (г.)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	–	298 – 1800
H ₂ SO ₄ (ж.)	-813,99	156,90	-690,14	138,91	156,90	28,30	-23,46	298 – 553
H ₃ PO ₄ (кр.)	-1279,05	110,50	-1119,20	106,06	49,83	189,24	–	298 – 316
H ₃ PO ₄ (ж.)	-1266,90	200,83	-1134,00	106,10	–	–	–	–
HgBr ₂ (кр.)	-169,45	170,31	-152,22	75,32	66,58	29,29	–	298 – 514
HgCl ₂ (кр.)	-228,24	140,02	-180,90	73,91	69,99	20,28	-1,89	298 – 550
HgI ₂ -α	-105,44	184,05	-103,05	78,24	72,84	16,74	–	273 – 403
HgO (красн.)	-90,88	70,29	-58,66	44,88	36,04	29,64	–	298 – 800
HgS (красн.)	-58,99	82,42	-51,42	48,41	43,84	15,27	–	298 – 800
Hg ₂ Br ₂ (кр.)	-207,07	217,70	-181,35	–	–	–	–	–
Hg ₂ Cl ₂ (кр.)	-265,06	192,76	-210,81	101,70	92,47	30,96	–	273 – 798
Hg ₂ SO ₄ (красн.)	-744,65	200,71	-627,51	131,96	–	–	–	–
In ₂ O ₃ (кр.)	-925,92	107,95	-831,98	92,05	–	–	–	–
In ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	-2725,50	302,08	-2385,87	275,00	200,20	251,04	–	298–943
KAl(SO ₄) ₂ (кр.)	-2465,00	204,50	-2235	193,00	234,10	82,34	-58,41	298–1000
KBr (кр.)	-393,80	95,94	-380,60	52,30	48,37	13,89	–	298–543
KCl (кр.)	-436,68	82,55	-408,93	51,49	41,38	21,76	3,22	298–1000
KClO ₃ (кр.)	-391,20	142,97	-289,80	100,25	–	–	–	–
KClO ₄ (кр.)	-430,12	151,04	-300,58	112,40	–	–	–	–
KI (кр.)	-327,90	106,40	-323,18	53,00	38,84	28,92	4,93	298–955
KMnO ₄ (кр.)	-828,89	171,54	-729,14	117,57	–	–	–	–
KNO ₃ -α	-492,46	132,88	-392,75	96,29	60,88	118,83	–	273–401
KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22	65,60	42,66	76,96	–	298–522
K ₂ CO ₃ (кр.)	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44	80,29	109,04	–	630–1171
K ₂ CrO ₄ (кр.)	-1385,74	200,00	-1277,84	146,00	123,72	74,89	–	298–939
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр.)	-2067,27	291,21	-1887,85	219,70	153,38	229,29	–	298–671
K ₂ SO ₄ (кр.)	-1433,69	175,56	-1316,04	130,01	120,37	99,58	-17,82	298–856
LaCl ₃ (кр.)	-1070,68	144,35	-997,07	103,60	97,19	21,46	–	298–1128
LiCl (кр.)	-408,27	59,30	-384,30	48,39	41,42	23,40	–	298–883
LiNO ₃ (кр.)	-482,33	71,13	-374,92	83,26	38,37	150,62	–	273–523
LiOH (кр.)	-484,67	42,78	-439,00	49,58	50,17	34,48	9,50	298–744
LiCO ₃ (кр.)	-1216,00	90,16	-1132,67	96,20	42,53	177,34	–	298–623
Li ₂ SO ₄ (кр.)	-1435,86	114,00	-1321,28	117,60	118,95	93,34	-27,20	298–505
MgCO ₃ (кр.)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298–750
MgCl ₂ (кр.)	-644,80	89,54	-595,30	71,25	79,08	5,94	-8,62	298–900
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298–3000
Mg(OH) ₂ (кр.)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	–	298–541
MgSO ₄ (кр.)	-1287,42	91,55	-1173,25	95,60	106,44	46,28	-21,90	298–1400
MgSO ₄ · 6H ₂ O (кр.)	-3089,50	348,10	-2635,10	348,10	–	–	–	–
MnCO ₃ (кр.)	-881,66	109,54	-811,40	81,50	92,01	38,91	-19,62	298–700
MnCl ₂ (кр.)	-481,16	118,24	-440,41	72,97	75,48	13,22	-5,73	298–923
MnO (кр.)	-385,10	61,50	-363,34	44,10	46,48	8,12	-3,68	298–1800
MnO ₂ (кр.)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	-16,23	298–523
MnS (кр.)	-214,35	80,75	-219,36	49,92	47,70	7,53	–	298–1800
Mn ₂ O ₃ (кр.)	-957,72	110,46	-879,91	107,50	–	–	–	–
Mn ₃ O ₄ (кр.)	-1387,60	154,81	-1282,91	148,08	144,93	45,27	-9,20	298 – 1445
NH ₃ (ж.)	-69,87	–	–	80,75	–	–	–	–
NH ₃ (г.)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298 – 1800
NH ₄ Al(SO ₄) ₂	-2353,50	216,31	-2039,80	226,40	–	–	–	–

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
(кр.)								
NH ₄ Cl-β	-314,22	95,81	-203,22	84,10	—	—	—	—
NH ₄ NO ₃ (кр.)	-365,43	151,04	-183,93	139,33	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	-1180,31	220,08	-901,53	187,30	103,60	280,80	—	298 – 600
(кр.)								
NO (г.)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298 – 2500
NOCl (г.)	52,59	263,50	66,37	39,37	44,89	7,70	-6,95	298 – 2000
NO ₂ (г.)	34,19	240,06	52,29	36,66	44,16	11,33	-7,02	298 – 1500
N ₂ O (г.)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298 – 2000
N ₂ O ₄ (г.)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	-14,90	298 – 1000
N ₂ O ₅ (г.)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298 – 2000
NaAlO ₂ (кр.)	-1133,03	70,29	-1069,20	73,30	87,95	17,70	-17,74	298 – 1900
NaBr (кр.)	-361,41	86,82	-349,34	51,90	47,92	13,31	—	—
NaC ₂ H ₃ O ₂ (кр.)	-710,40	123,10	-608,96	80,33	—	—	—	—
NaCl (кр.)	-411,12	72,13	-384,13	50,81	45,94	16,32	—	298 – 1070
NaF (кр.)	-573,63	51,30	-543,46	46,86	43,51	16,23	-1,38	298 – 1265
NaHCO ₃ (кр.)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	—	298 – 500
NaI (кр.)	-287,86	98,32	-284,59	52,50	48,88	12,05	—	298 – 933
NaNO ₃ -α	-466,70	116,50	-365,97	93,05	25,69	225,94	—	298 – 550
NaOH-α	-426,35	64,43	-380,29	59,66	7,34	125,00	13,38	298 – 566
NaOH (ж.)	$\Delta H_{595}^{плвл} = 6,36$	—	—	—	89,58	-5,86	—	595 – 1000
Na ₂ B ₄ O ₇ (кр.)	-3276,70	189,50	-3081,80	186,80	206,10	77,09	-37,49	298 – 1000
Na ₂ CO ₃ -α	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	—	298 – 723
Na ₂ CO ₃ (ж.)	$\Delta H_{1127}^{плвл} = 33,0$	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	-4077	2172	-3906	536	—	—	—	—
(кр.)								
NaH ₂ PO ₄ (кр.)	-1544,90	127,57	-1394,24	116,94	—	—	—	—
Na ₂ HPO ₄ (кр.)	-1754,86	150,60	-1615,25	135,28	—	—	—	—
Na ₂ O (кр.)	-417,98	75,06	-379,26	68,89	77,11	19,33	-12,59	298 – 1000
Na ₂ O ₂ -α	-513,21	94,81	-449,81	90,89	74,00	56,66	—	298 – 785
Na ₂ S (кр.)	-374,47	79,50	-358,13	84,93	82,89	6,86	—	298 – 1250
Na ₂ SO ₃ (кр.)	-1089,43	146,02	-1001,21	120,08	107,11	43,51	—	298 – 1000
Na ₂ SO ₄ -α	-1387,21	149,62	-1269,50	128,35	82,32	154,36	—	298 – 522
Na ₂ SO ₄ -β	$\Delta H_{522}^{\alpha \rightarrow \beta} =$ 10,81	—	—	—	145,05	54,60	—	522 – 980
Na ₂ SO ₄ -γ	$\Delta H_{920}^{\beta \rightarrow \gamma} = 0,33$	—	—	—	142,68	59,31	—	980 – 1157
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	-4324,75	591,87	-3644,09	547,46	—	—	—	—
(кр.)								
Na ₂ SO ₄ (ж.)	$\Delta H_{1157}^{плвл} =$ 23,01	—	—	—	197,40	—	—	1157–2000
Na ₂ S ₂ O ₃ (кр.)	-1117,13	(225)	(-1043)	145,98	—	—	—	—
Na ₂ SiF ₆ (кр.)	-2849,72	214,64	-2696,29	—	—	—	—	—
Na ₂ SiO ₃ (кр.)	-1561,43	113,76	-1467,50	111,81	130,29	40,17	-27,07	298–1362
Na ₂ SiO ₃ (ж.)	$\Delta H_{1361}^{плвл} = 51,8$	—	—	—	177,32	—	—	1362–2000
Na ₂ SiO ₃ (стекл.)	-1541,64	—	—	179,20	179,20	—	—	298–2000
Na ₂ Si ₂ O ₅ -α	-2470,07	164,05	-2324,39	156,50	185,69	70,54	-44,64	298–951
Na ₂ Si ₂ O ₅ -β	$\Delta H_{951}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,42$	—	—	—	292,88	—	—	951–1147
Na ₂ Si ₂ O ₅ (ж.)	$\Delta H_{1147}^{плвл} =$ 35,56	—	—	—	261,21	—	—	1147–2000
Na ₂ Si ₂ O ₅	-2443,04	—	—	—	—	—	—	—

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
(стекл.)								
Na ₃ AlF ₆ -α	-3309,54	283,49	-3158,53	219,51	172,27	158,45	—	298–834
Na ₃ AlF ₆ -β	$\Delta H_{834}^{\alpha \rightarrow \beta} = 9,29$	—	—	—	151,49	144,29	—	834–1279
Na ₃ AlF ₆ (ж.)	$\Delta H_{1279}^{плавл} = 107,28$	—	—	—	396,22	—	—	1279–2500
Na ₃ PO ₄ (кр.)	-1924,64	224,68	-1811,31	153,57	136,10	67,00	—	298–1600
Na ₄ SiO ₄ (кр.)	-2106,64	195,81	-1976,07	184,72	162,59	74,22	—	298–1393
NiCl ₂ (кр.)	-304,18	98,07	-258,03	71,67	73,27	13,23	-4,98	298–1300
NiO-α	-239,74	37,99	-211,60	44,31	-20,88	157,23	16,28	298–525
NiS (кр.)	-79,50	52,97	-76,87	47,11	38,70	26,78	—	273–597
NiSO ₄ (кр.)	-873,49	103,85	-763,76	97,70	125,94	41,51	—	298–1200
PCl ₃ (ж.)	-320,91	218,49	-274,08	131,38	131,38	—	—	298–340
PCl ₃ (г.)	-287,02	311,71	-267,98	71,84	80,11	3,10	7,99	298–1000
PCl ₅ (кр.)	-445,89	170,80	-318,36	(138)	(138)	—	—	298–432
PCl ₅ (г.)	-374,89	364,47	-305,10	112,97	129,49	2,93	-16,40	298–1500
P ₂ O ₃ (ж.)	(-1097)	(142)	(-023)	144,40	—	—	—	—
P ₂ O ₅ (кр.)	-1507,20	140,30	-1371,70	(41,8)	35,06	22,61	—	(298–500)
P ₄ O ₁₀ (кр.)	-2984,03	228,86	-2697,60	211,71	93,30	407,19	—	298–630
P ₄ O ₁₀ (г.)	-2894,49	394,55	-2657,46	190,79	—	—	—	—
PbBr ₂ (кр.)	-282,42	161,75	-265,94	80,54	77,78	9,20	—	298–640
PbCO ₃ (кр.)	-699,56	130,96	-625,87	87,45	51,84	119,66	—	298–800
PbCl ₂ (кр.)	-359,82	135,98	-314,56	79,99	66,78	33,47	—	298–768
PbCl ₂ (ж.)	$\Delta H_{768}^{плавл} = 23,85$	—	—	—	104,18	—	—	768 – 1226
PbCl ₂ (г.)	-173,64	315,89	-182,02	55,23	56,62	0,96	—	298–2000
PbI ₂ (кр.)	-175,23	175,35	-173,56	81,17	75,31	19,66	—	298–680
PbO (желт.)	-217,61	68,70	-188,20	45,77	37,87	26,78	—	298–1000
PbO (красн.)	-219,28	66,11	-189,10	45,81	36,15	32,47	—	298–760
PbO ₂ (кр.)	-276,56	71,92	-217,55	64,77	53,14	32,64	—	298–1000
Pb ₃ O ₄ (кр.)	-723,41	211,29	-606,17	146,86	177,49	34,39	-29,29	298–1500
PbS (кр.)	-100,42	91,21	-98,77	49,48	46,74	9,20	—	298–1392
PbS (г.)	122,34	251,33	76,25	35,10	37,32	-2,05	—	1609–2400
PbSO ₄ (кр.)	-920,48	148,57	-813,67	103,22	45,86	129,70	17,57	298–1100
PtCl ₂ (кр.)	-106,69	219,79	-93,35	(75,52)	67,78	25,98	—	298–854
PtCl ₄ (кр.)	-229,28	267,88	-163,80	(150,86)	112,21	129,70	—	298–600
RaCl ₂ (кр.)	-887,60	144,40	(-842,9)	(80,25)	77,04	10,90	—	298–1000
Ra(NO ₃) ₂ (кр.)	-992,27	217,71	(-795,5)	—	—	—	—	—
RaO (кр.)	-544	(71)	(-513)	(46,5)	44,00	8,40	—	298–1000
RaSO ₄ (кр.)	-1473,75	142,35	(-1363,2)	—	—	—	—	—
SO ₂ (г.)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298–2000
SO ₂ Cl ₂ (ж.)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	—	—	219–342
SO ₂ Cl ₂ (г.)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	298–1000
SO ₃ (г.)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298–1300
					91,28	-3,84	-119,61	1000–2000
SbCl ₃ (кр.)	-381,16	183,26	-322,45	110,46	43,10	213,80	—	273–346
SbCl ₃ (г.)	-311,96	338,49	-299,54	77,40	83,05	0,00	-4,98	298–1000
Sb ₂ O ₃ (кр.)	-715,46	132,63	-636,06	111,76	92,05	66,11	—	298–930
Sb ₂ O ₅ (кр.)	-1007,51	125,10	-864,74	117,61	45,86	241,04	—	298–500
Sb ₄ O ₆ (кр.)	-1417,12	282,00	-1263,10	223,80	—	—	—	—
Sb ₂ S ₃ (черн.)	-157,74	181,59	-156,08	123,22	101,29	55,23	—	273–820
SiCl ₄ (ж.)	-687,85	239,74	-620,75	145,27	145,27	—	—	298–330
SiCl ₄ (г.)	-657,52	330,95	-617,62	90,37	101,46	6,86	-11,51	298–1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
SiF ₄ (г.)	-1614,94	282,38	-1572,66	73,64	91,46	13,26	-19,66	298–1000
SiH ₄ (г.)	34,73	204,56	57,18	42,89	46,26	36,76	-12,77	298–1500
SiO ₂ (кварц-α)	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298–846
SiO ₂ (кварц-β)	$\Delta H_{846}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,63$	—	—	—	60,29	8,12	—	846–2000
SiO ₂ (тримит-α)	-909,06	43,51	-855,29	44,60	13,68	103,76	—	298–390
SiO ₂ (тримит-β)	$\Delta H_{390}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,29$	—	—	—	57,07	11,05	—	390–2000
SiO ₂ (кристо-балит-α)	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	—	298–515
SiO ₂ (кристо-балит-β)	$\Delta H_{515}^{\alpha \rightarrow \beta} = 1,30$	—	—	—	60,25	8,54	—	515–2000
SiO ₂ (стекл.)	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,44	298–2000
SnCl ₂ (кр.)	-330,95	131,80	-288,40	75,58	50,63	83,68	—	298–520
SnCl ₂ (ж.)	$\Delta H_{520}^{\text{плавл}} = 14,52$	—	—	—	96,23	—	—	520–925
SnCl ₄ (ж.)	-528,86	258,99	-457,74	165,27	165,27	—	—	298–388
SnCl ₄ (г.)	-489,11	364,84	-449,55	98,32	106,98	0,84	-7,82	298–1000
SnO (кр.)	-285,98	56,48	-256,88	44,35	39,96	14,64	—	298–1200
SnO (г.)	20,85	232,01	-2,39	31,76	35,23	1,34	-3,51	298–2000
SnO ₂ (кр.)	-580,74	52,30	-519,83	52,59	73,85	10,04	-21,59	298–1500
SnS-α	-110,17	76,99	-108,24	49,25	35,69	31,30	3,77	298 – 875
SnS-β	$\Delta H_{875}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,67$	—	—	—	40,96	15,65	—	875 – 1150
SrO (кр.)	-592,04	54,39	-562,10	45,03	50,75	5,27	-6,49	298 – 1800
SrSO ₄ (кр.)	-1444,74	117,57	-1332,42	107,79	91,20	55,65	—	298 – 1600
TeCl ₄ (кр.)	-323,84	200,83	-236,00	138,49	138,49	—	—	298 – 500
TeF ₆ (г.)	-1369,00	335,89	-1273,11	117,32	152,08	3,10	-31,71	298 – 2000
TeO ₂ (кр.)	-323,42	74,03	-269,61	63,88	65,19	14,56	-5,02	298 – 1000
Th(OH) ₄ (кр.)	-1764,70	134	-1588,60	—	—	—	—	—
ThO ₂ (кр.)	-1226,75	65,23	-1169,15	61,76	66,27	12,05	-6,69	298 – 2000
ThS ₂ (кр.)	-627,60	96,23	-621,34	74,67	71,80	9,62	—	298 – 2180
Th(SO ₄) ₂ (кр.)	-2541,36	148,11	-2306,04	173,46	104,60	230,96	—	298 – 900
TiCl ₄ (ж.)	-804,16	252,40	-737,32	145,20	142,79	8,71	-0,16	298 – 410
TiCl ₄ (г.)	-763,16	354,80	-726,85	95,45	107,18	0,47	-10,55	298 – 2000
TiO ₂ (рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298 – 2140
TiO ₂ (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63	298 – 2000
TiCl (кр.)	-204,18	111,29	-184,98	52,70	50,21	8,37	—	298 – 700
TiCl (г.)	-68,41	256,06	-92,38	36,23	37,40	0,00	-1,05	298 – 2000
Tl ₂ O (кр.)	-167,36	134,31	-138,57	68,54	56,07	41,84	—	298 – 850
UF ₄ (кр.)	-1910,37	151,67	-1819,74	115,98	107,53	29,29	-0,25	298 – 1309
UF ₄ (ж.)	$\Delta H_{1309}^{\text{плавл}} = 58,6$	—	—	—	133,98	37,68	—	1309 – 1500
UF ₄ (г.)	-1591,55	349,36	-1559,87	90,79	—	—	—	—
UF ₆ (кр.)	-2188,23	227,61	-2059,82	167,49	52,72	384,93	—	273 – 337
UF ₆ (ж.)	$\Delta H_{337}^{\text{плавл}} = 19,22$	—	—	—	198,32	—	—	337 – 450
UF ₆ (г.)	-2138,61	377,98	-2055,03	129,74	151,04	5,44	-20,38	298 – 1000
UO ₂ (кр.)	-1084,91	77,82	-1031,98	63,71	80,33	6,78	-16,57	298 – 1500
UO ₂ F ₂ (кр.)	-1637,20	135,56	-1541,06	103,05	222,88	8,62	-19,92	298 – 1500
UO ₂ (NO ₃) ₂ (кр.)	-1348,99	276,33	-1114,76	—	—	—	—	—
U ₃ O ₈ (кр.)	-3574,81	282,42	-3369,50	237,24	282,42	36,94	-49,96	298 – 900
WO ₃ (кр.)	-842,91	75,90	-764,11	72,79	87,65	16,17	-17,50	298 – 1050

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
WS ₂ (кр.)	–259,41	64,85	–249,98	63,55	68,63	15,61	–8,66	298 – 1500
ZnCO ₃ (кр.)	–812,53	80,33	–730,66	80,08	38,91	138,07	–	298 – 500
ZnCl ₂ (кр.)	–415,05	111,46	–369,39	67,53	60,67	23,01	–	298 – 590
ZnCl ₂ (г.)	–265,68	276,56	–269,24	56,90	60,25	0,84	–	1005 – 2000
ZnO (кр.)	–348,11	43,51	–318,10	40,25	48,99	5,10	–9,12	298 – 1600
ZnS (кр.)	–205,18	57,66	–200,44	45,36	49,25	5,27	–4,85	298 – 1290
ZnSO ₄ (кр.)	–981,36	110,54	–870,12	99,06	76,36	76,15	–	298 – 1020
Zn(OH) ₂ (кр.)	–645,43	76,99	–555,92	74,27	–	–	–	–
ZrCl ₄ (кр.)	–979,77	181,42	–889,27	119,77	124,97	14,14	–8,37	298 – 607
ZrCl ₄ (г.)	–869,31	368,19	–834,50	98,32	107,46	0,29	–8,26	607 – 2000
ZrO ₂ –α	–1097,46	50,36	–1039,72	56,05	69,62	7,53	–14,06	298 – 1480

Органические соединения

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	

Углеводороды

CH ₄ (г.) метан	–74,85	186,27	–50,85	35,71	14,32	74,66	–17,43	298–1500
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	–26,48	298–1000
C ₂ H ₄ (г.) этилен	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	–37,90	298–1500
C ₂ H ₆ (г.) этан	–84,67	229,49	–32,93	52,64	5,75	175,11	–57,85	298–1500
C ₃ H ₄ (г.) про- падиен (аллен)	192,13	243,93	202,36	58,99	13,05	175,31	–71,17	298–1000
C ₃ H ₆ (г.) пропен	20,41	266,94	62,70	63,89	12,44	188,38	–47,60	298–1000
C ₃ H ₆ (г.) циклопропан	53,30	237,44	104,38	55,94	–14,94	268,91	–105,90	298–1000
C ₃ H ₈ (г.) пропан	–103,85	269,91	–23,53	73,51	1,72	270,75	–94,48	298–1500
C ₃ H ₆ (г.) бута- диен-1,2	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74	234,43	–84,73	298–1000
C ₄ H ₆ (г.) бутадиен-1,3 (дивинил)	110,16	278,74	150,64	79,54	8,08	273,22	–111,75	298–1000
C ₄ H ₈ (г.) бутен-1	–0,13	305,60	71,26	85,65	21,47	258,40	–80,84	298–1500
C ₄ H ₈ (г.) бу- тен-2, <i>цис</i> -	–6,99	300,83	65,82	78,91	–2,72	307,11	–111,29	298–1000
C ₄ H ₈ (г.) бу- тен-2, <i>транс</i> -	–11,17	296,48	62,94	87,82	20,78	250,88	–75,93	298–1000
C ₄ H ₈ (г.) 2- метилпропен	–16,90	293,59	58,07	89,12	22,30	252,07	–75,90	298–1000
C ₄ H ₈ (г.) цик- лобутан	26,65	265,39	110,03	72,22	–24,43	365,97	–140,88	298–1000
C ₄ H ₁₀ (г.) бутан	–126,15	310,12	–17,19	97,45	18,23	303,56	–92,65	298–1500
C ₄ H ₁₀ (г.) 2- метилпропан (изобутан)	–134,52	294,64	–20,95	96,82	9,61	344,79	–128,63	298–1000
C ₅ H ₈ (ж.) 2-	49,40	229,40	145,22	153,20	–	–	–	–

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
метилбутади- ен-1,3 (изопрен) C_5H_8 (г.) 2- метилбутади- ен-1,3 (изопрен) C_5H_{10} (ж.) циклопентан C_5H_{10} (г.) цик- лопентан C_5H_{12} (ж.) пентан C_5H_{12} (г.) пентан C_5H_{12} (ж.) 2- метилбутан (изопентан) C_5H_{12} (г.) 2- метилбутан (изопентан) C_5H_{12} (г.) 2,2- диметилпро- пан (неопентан) C_6H_6 (ж.) бензол C_6H_6 (г.) бензол C_6H_{12} (ж.) циклогексан C_6H_{12} (г.) цик- логексан C_6H_{14} (ж.) гексан C_6H_{14} (г.) гексан C_7H_8 (ж.) толуол C_7H_8 (г.) толуол C_7H_{16} (ж.) гептан C_7H_{16} (г.) гептан C_8H_6 (г.) эти- нилбензол (фенилацети- лен) C_8H_8 (ж.) фе- нилэтилен (стирол)	75,53	315,64	145,84	104,60	14,23	345,60	-138,49	298–1000
	-105,97	204,40	36,22	126,82	–	–	–	–
	-77,24	292,88	38,57	83,01	-42,43	475,30	-182,51	298–1000
	-173,33	262,85	-9,66	172,90	–	–	–	–
	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90	425,93	-154,39	298–1000
	-179,28	260,37	-14,86	164,85	–	–	–	–
	-154,47	343,59	-14,87	118,78	2,05	439,32	-160,54	298 – 1000
	-165,98	306,39	-15,29	121,63	-0,75	463,59	-179,16	298 – 1000
	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	–	281 – 353
	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298 – 1000
	-156,23	204,35	26,60	156,48	–	–	–	–
	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71	598,77	-230,00	298 – 1000
	-198,82	296,02	-4,41	194,93	–	–	–	–
	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66	505,85	-184,43	298 – 1000
	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62	326,98	–	281 – 382
	50,00	320,66	122,03	103,64	-21,59	476,85	-190,33	298 – 1000
	-224,54	328,79	0,73	138,91	–	–	–	–
	-187,78	427,90	7,94	165,98	10,00	587,14	-215,56	298 – 1000
	327,27	321,67	361,80	114,89	-1,97	449,49	-191,59	298 – 1000
	103,89	237,57	202,41	182,59	–	–	–	–

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
С ₈ H ₈ (г.) фе- нилэтилен (стирол)	147,36	345,10	213,82	122,09	-7,32	494,42	-202,92	298 – 1000
С ₈ H ₁₀ (ж.) этилбензол	-12,48	255,35	119,65	186,56	–	–	–	–
С ₈ H ₁₀ (г.) этилбензол	29,79	360,45	130,59	128,41	-15,61	548,82	-220,37	298 – 1000
о-С ₈ H ₁₀ (ж.) о-ксилол	-24,43	246,02	110,48	187,86	–	–	–	–
о-С ₈ H ₁₀ (г.) о-ксилол	19,00	352,75	122,09	133,26	0,04	504,59	-193,55	298 – 1000
м-С ₈ H ₁₀ (ж.) м-ксилол	-25,42	252,17	107,66	183,26	–	–	–	–
м-С ₈ H ₁₀ (г.) м-ксилол	17,24	357,69	118,86	127,57	-11,30	526,64	-204,76	298 – 1000
п-С ₈ H ₁₀ (ж.) п-ксилол	-24,43	247,69	109,98	183,68	–	–	–	–
п-С ₈ H ₁₀ (г.) п-ксилол	17,95	352,42	121,14	126,86	-10,67	521,03	-200,66	298 – 1000
С ₈ H ₁₈ (ж.) октан	-249,95	360,79	6,40	254,14	–	–	–	–
С ₈ H ₁₈ (г.) октан	-208,45	466,73	16,32	188,87	11,84	666,51	-244,93	298 – 1000
С ₁₀ H ₈ (кр.) нафталин	78,07	166,90	201,08	165,27	–	–	–	–
С ₁₀ H ₈ (ж.) нафталин	(97)	251,63	(195)	–	(180)	–	–	352 – 490
С ₁₀ H ₈ (г.) нафталин	150,96	335,64	223,66	132,55	-26,48	609,48	-255,01	298 – 1000
С ₁₀ H ₈ (г.) азулен	279,91	337,86	351,95	128,41	-34,85	627,06	-264,85	298 – 1000
С ₁₂ H ₁₀ (кр.) дифенил	100,50	205,85	254,24	197,07	–	–	–	–
С ₁₂ H ₁₀ (ж.) дифенил	(119,32)	259,87	(256,95)	–	140,00	393,30	–	350 – 528
С ₁₂ H ₁₀ (г.) дифенил	182,09	392,67	280,12	162,34	-36,36	763,58	-325,56	298 – 1000
С ₁₄ H ₁₀ (кр.) антрацен	129,16	207,44	285,84	207,94	–	–	–	–
С ₁₄ H ₁₀ (кр.) фенантрен	116,15	211,84	271,52	234,40	–	–	–	–
<i>Кислородсодержащие соединения</i>								
СН ₂ O (г.) формальдегид	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61	298–1500
СН ₂ O ₂ (ж.) муравьиная кислота	-424,76	128,95	-361,74	99,04	–	–	–	–
СН ₂ O ₂ (г.) муравьиная кислота	-378,80	248,77	-351,51	45,80	19,40	112,80	-47,50	298–1000
СН ₄ O (ж.) метанол	-238,57	126,78	-166,27	81,60	–	–	–	–

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
СН ₄ О (г.) метанол	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298–1000
С ₂ Н ₂ О ₄ (кр.) щавелевая кислота	-829,94	120,08	-701,73	109,00	–	–	–	–
С ₂ Н ₄ О (г.) ацетальдегид	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	-53,70	298–1000
С ₂ Н ₄ О (г.) этиленоксид	-52,63	242,42	-13,09	48,50	-2,02	190,60	-73,60	298–1000
С ₂ Н ₄ О ₂ (ж.) уксусная кислота	484,09	159,83	-389,36	123,43	–	–	–	–
С ₂ Н ₄ О ₂ (г.) уксусная кислота	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,70	-77,70	298–1000
С ₂ Н ₆ О (ж.) этанол	-276,98	160,67	-174,15	111,96	–	–	–	–
С ₂ Н ₆ О (г.) этанол	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298–1000
С ₂ Н ₆ О (г.) диметиловый эфир	-184,05	267,06	-112,94	65,81	16,18	183,90	-58,70	298–1000
С ₂ Н ₆ О ₂ (ж.) этиленгликоль	-454,90	167,32	-323,49	151,00	–	–	–	–
С ₂ Н ₆ О ₂ (г.) этиленгликоль	-389,32	323,55	-304,49	93,30	44,26	200,50	-77,90	298–1000
С ₃ Н ₆ О (ж.) ацетон	-248,11	200,41	-155,42	125,00	–	–	–	–
С ₃ Н ₆ О (г.) ацетон	-217,57	294,93	-153,05	74,90	22,47	201,80	-63,50	298–1500
С ₃ Н ₈ О (ж.) пропанол-1	-304,55	192,88	-170,70	148,60	–	–	–	–
С ₃ Н ₈ О (г.) пропанол-1	-257,53	324,80	-163,01	87,11	13,10	277,50	-98,44	298–1000
изо-С ₃ Н ₈ О (ж.) пропанол-2	-318,70	180,00	-181,01	153,40	–	–	–	–
изо-С ₃ Н ₈ О (г.) пропанол-2	-272,59	309,91	-173,63	88,74	8,67	303,10	-115,80	298–1000
С ₃ Н ₈ О ₃ (ж.) глицерин	-668,60	204,47	-477,07	223,01	–	–	–	–
С ₄ Н ₄ О ₄ (кр.) малеиновая кислота	-790,61	159,41	-631,20	136,82	–	–	–	–
С ₄ Н ₄ О ₄ (кр.) фумаровая кислота	-811,07	166,10	-653,65	141,84	–	–	–	–
С ₄ Н ₈ О ₂ (ж.) масляная кислота	-524,30	255,00	-376,69	177,82	–	–	–	–
С ₄ Н ₈ О ₂ (ж.) этилацетат	-479,03	259,41	-332,74	169,87	–	–	–	–
С ₄ Н ₈ О ₂ (ж.) диоксан-1,4	-400,80	196,60	-235,78	152,90	–	–	–	–

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
C ₄ H ₁₀ O (ж.) бутанол	–325,56	225,73	–160,88	183,26	–	–	–	–
C ₄ H ₁₀ O (г.) бутанол	–274,43	363,17	–150,73	110,00	14,68	358,10	–129,00	298–1000
C ₄ H ₁₀ O (ж.) диэтиловый эфир	–279,49	253,13	–123,05	173,30	–	–	–	–
C ₄ H ₁₀ O (г.) диэтиловый эфир	–252,21	342,67	–122,39	112,51	21,09	341,70	–117,90	298–1000
C ₅ H ₁₀ O (ж.) циклопента- нон	–300,16	205,85	–127,84	184,00	–	–	–	–
C ₅ H ₁₂ O (ж.) амиловый спирт	–357,94	254,80	–161,30	209,20	–	–	–	–
C ₅ H ₁₂ O (г.) амиловый спирт	–302,38	402,54	–149,79	132,88	6,29	474,90	–182,45	298–1000
C ₆ H ₄ O ₂ (кр.) хинон	–186,82	161,08	–85,62	132,00	–	–	–	–
C ₆ H ₆ O (кр.) фенол	–164,85	144,01	–50,21	134,70	–	–	–	–
C ₆ H ₆ O ₂ (кр.) гидрохинон	–362,96	140,16	–216,68	139,74	–	–	–	–
C ₇ H ₆ O ₂ (кр.) бензойная кислота	–385,14	167,57	–245,24	145,18	–	–	–	–
C ₇ H ₈ O (ж.) бензиловый спирт	–161,00	216,70	–27,40	217,80	–	–	–	–
C ₈ H ₄ O ₃ (кр.) ангидрид фта- левой кислоты	–460,66	179,49	–330,96	161,80	–	–	–	–
C ₈ H ₆ O ₄ (кр.) фталева кислота	–782,24	207,94	–591,54	188,20	–	–	–	–
C ₁₂ H ₁₀ O ₄ (кр.) хингидрон	–563,60	–	–	–	–	–	–	–
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр.) сахароза	–2222,12	360,24	–1544,70	425,00	–	–	–	–
Галогенсодержащие соединения								
CCl ₂ F ₂ (г.) дихлор- дифторметан (фреон-12)	–477,44	300,79	–438,50	72,40	–	–	–	–
CCl ₃ F (г.) три- хлорфторме- тан (фреон-11)	–285,15	309,74	–245,85	77,99	–	–	–	–
CCl ₄ (ж.) тет- рахлорметан	–132,84	216,19	–62,66	131,70	–	–	–	–
CCl ₄ (г.) тет- рахлорметан	–100,42	310,12	–58,23	83,76	59,36	97,00	–49,57	298–1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
CF ₄ (г.) тет- рафторметан	–933,03	261,50	–888,46	61,46	24,10	146,20	–70,26	298–1000
CHClF ₂ (г.) хлордифтор- метан (фреон- 22)	–479,12	280,84	–448,02	55,85	–	–	–	–
CHCl ₂ F (г.) дихлорфтор- метан (фреон-21)	–282,19	293,05	–251,70	60,98	–	–	–	–
CHCl ₃ (ж.) трихлорметан (хлороформ)	–132,21	202,92	–71,85	116,30	–	–	–	–
CHCl ₃ (г.) трихлорметан (хлороформ)	–101,25	295,64	–68,52	65,73	29,50	148,90	–90,70	298–773
CHF ₃ (г.) три- фторметан	–697,51	259,58	–663,11	51,04	16,51	133,40	–58,96	298–1000
CH ₂ Cl ₂ (ж.) дихлорметан	–124,26	178,66	–70,45	100,00	–	–	–	–
CH ₂ Cl ₂ (г.) дихлорметан	–95,39	270,24	–68,87	51,13	22,09	111,30	–46,36	298–1000
CH ₂ F ₂ (г.) дифторметан	–452,88	246,60	–425,36	42,88	11,39	118,20	–46,00	298–1000
CH ₃ Br (г.) бромметан	–37,66	245,81	–28,18	42,43	18,53	89,40	–27,28	298–1500
CH ₃ Cl (г.) хлорметан	–86,31	234,47	–62,90	40,75	15,57	92,74	–28,31	298–1500
CH ₃ F (г.) фторметан	–246,90	222,80	–223,04	37,48	11,87	94,58	–29,30	298–1500
CH ₃ I (ж.) иод- метан	–13,76	162,76	15,10	127,20	–	–	–	–
CH ₃ I (г.) иод- метан	13,97	254,01	15,63	44,14	19,67	92,67	–32,28	298–1000
C ₂ H ₅ Cl (г.) хлорэтан	–111,72	275,85	–60,04	62,72	11,63	193,00	–72,92	298–1000
C ₂ H ₅ F (г.) фторэтан	–261,50	264,93	–209,60	59,04	8,27	190,90	–69,55	298–1000
C ₆ H ₅ Cl (ж.) хлорбензол	10,79	209,20	89,17	145,60	–	–	–	–
C ₆ H ₅ Cl (г.) хлорбензол	51,84	313,46	99,15	98,03	–3,09	388,92	–166,25	298–1000
C ₆ H ₅ F (ж.) фторбензол	–151,17	205,94	–74,84	146,40	–	–	–	–
C ₆ H ₅ F (г.) фторбензол	–116,57	302,63	–69,06	94,43	–9,91	401,30	–171,40	298–1000
C ₇ H ₅ F ₃ (ж.) фенилтри- фторметан	–637,64	271,50	–518,74	188,40	–	–	–	–
C ₇ H ₅ F ₃ (г.) фенилтри- фторметан	–600,07	372,58	–511,29	116,10	–7,36	472,10	–193,40	298–1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Азотсодержащие соединения								
CH ₂ N ₂ (г.) дiazометан	192,46	242,80	217,78	48,85	54,02	31,50	-13,16 ($c' \cdot 10^{-5}$)	298–1000
CH ₃ NO ₂ (г.) нитрометан	-74,73	275,01	-7,00	57,32	11,76	172,60	-66,49	298–1000
CH ₄ N ₂ O (кр.) карбамид (мочевина)	-333,17	104,60	-197,15	93,14	—	—	—	—
CH ₅ N (г.) ме- тиламин	-23,01	242,59	32,18	50,08	14,70	132,60	-41,08	298–1000
CH ₆ N ₂ (ж.) метилгидра- зин	53,14	165,94	179,15	134,72	—	—	—	—
CH ₆ N ₂ (г.) метилгидра- зин	85,35	278,70	177,76	71,13	25,31	178,99	-56,40	298–1500
C ₂ H ₅ NO ₂ (кр.) аминоуксус- ная кислота (гликоколь)	-524,67	109,20	-366,84	100,42	—	—	—	—
C ₂ H ₇ N (г.) диметиламин	-18,83	272,96	67,91	69,04	4,54	242,10	-86,84	298–1000
C ₃ H ₃ N (г.) акрилонитрил	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46	164,50	-64,14	298–1000
C ₃ H ₉ N (г.) триметиламин	-23,85	288,78	98,79	91,76	1,60	341,00	-129,30	298–1000
C ₅ H ₅ N (ж.) пиридин	99,96	177,90	181,31	132,72	—	—	—	—
C ₅ H ₅ N (г.) пиридин	140,16	282,80	190,23	78,12	-18,45	370,10	-154,30	298–1000
C ₆ H ₅ NO ₂ (ж.) нитробензол	15,90	224,26	146,20	(186)	—	—	—	—
C ₆ H ₇ N (ж.) анилин	31,09	191,29	149,08	190,79	—	—	—	—
C ₆ H ₇ N (г.) анилин	86,86	319,20	166,67	108,40	-6,00	439,40	-185,30	298–1000
Серусодержащие соединения								
CH ₄ S (г.) метантиол	-22,97	255,06	-9,96	50,25	21,00	108,66	-35,56	298–1000
C ₂ H ₄ S (ж.) тиацклопро- пан	51,92	162,51	94,24	—	—	—	—	—
C ₂ H ₄ S (г.) тиа- циклопропан	82,22	255,27	96,88	53,68	2,38	196,23	-80,58	298–1000
C ₂ H ₆ S (ж.) диметилсуль- фид	-65,40	196,40	5,73	117,24 (290 К)	89,33	96,23	—	270–290
C ₂ H ₆ S (г.) ди- метилсульфид	-37,53	285,85	6,93	74,10	24,98	182,30	-60,21	298–1000
C ₂ H ₆ S (г.) этан- тиол	-46,11	296,10	-4,71	72,68	20,00	197,36	-69,33	298–1000
C ₂ H ₆ S ₂ (ж.) диметилди-	-62,59	235,39	6,43	146,00	112,13	112,97	—	300–350

Вещество	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/ (моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/ моль	$C_{P,298}^o$, Дж/ (моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_P^o = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
сульфид $C_2H_6S_2$ (г.)	-24,14	336,64	14,69	94,31	38,91	207,65	-73,72	298–1000
диметилди- сульфид C_3H_6S (ж.)	25,27	187,11	100,88	113,46	62,34	171,54	–	270–330
гиациклобутан C_3H_6S (г.) тиа-	61,13	285,22	107,49	69,33	-8,03	293,59	-115,39	298–1000
циклобутан C_4H_4S (ж.)	81,04	181,17	121,22	123,93	74,06	167,36	–	270–340
тиофен C_4H_4S (г.)	115,73	278,86	126,78	72,89	-4,27	296,52	-126,82	298–1000
тиофен C_4H_8S (ж.)	-72,43	207,82	37,63	140,32	70,50	234,30	–	270–340
тиациклопен- тан C_4H_8S (г.) тиа-	-33,81	309,36	45,98	90,88	-11,46	389,66	-155,85	298–1000
циклопентан $C_4H_{10}S$ (ж.)	-119,33	269,28	11,32	171,86	111,71	200,83	–	270–320
диэтилсуль- фид $C_4H_{10}S$ (г.)	-83,47	368,02	17,74	111,03	20,84	358,44	-120,75	298–1000
диэтилсуль- фид $C_4H_{10}S_2$ (ж.)	-120,04	305,01	9,47	203,96	152,59	172,38	–	270–300
диэтилди- сульфид $C_4H_{10}S_2$ (г.)	-74,64	414,51	22,23	141,34	39,04	380,28	-151,34	298–1000
диэтилди- сульфид $C_5H_{10}S$ (ж.)	-105,94	218,24	41,64	163,23	64,73	330,54	–	292–340
тиациклогек- сан $C_5H_{10}S$ (г.)	-63,26	323,26	53,01	108,20	-39,12	558,56	-216,77	298–1000
тиациклогек- сан C_6H_6S (ж.)	63,89	222,80	133,99	173,22	115,69	192,46	–	300–370
бензолтиол (тиофенол) C_6H_6S (г.) бен-	111,55	336,85	147,65	104,89	-3,01	413,92	-173,30	298–1000
золтиол (тиофенол) C_2H_4OS (ж.)	-219,20	–	–	–	–	–	–	–
тиоуксусная кислота C_2H_4OS (г.)	-181,96	313,21	-154,01	80,88	39,50	157,03	-60,04	298–1000
тиоуксусная кислота								

Термодинамические свойства ионов в водных растворах

Свойства ионов в растворах даны при $a = 1$ по отношению к H^+ , соответствующие характеристики которого приняты равными нулю.

Ион	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/моль	Ион	$\Delta H_{f,298}^o$, кДж/моль	S_{298}^o , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^o$, кДж/моль
Ag ⁺	105,75	73,39	77,10	Cr ³⁺	– 235,98	– 215,48	– 223,06
Al ³⁺	– 529,69	– 301,25	– 489,80	CrO ₄ ^{2–}	– 875,42	46,02	– 720,91
AsO ₄ ^{3–}	– 890,06	– 167,28	– 648,93	Cr ₂ O ₇ ^{2–}	– 1490,93	270,39	– 1295,62
Ba ²⁺	– 524,05	8,79	– 547,50	Cs ⁺	– 258,04	132,84	– 291,96
Be ²⁺	– 355,60	– 113,00	– 321,93	Cu ⁺	72,80	44,35	50,00
Br [–]	– 121,50	82,84	– 104,04	Cu ²⁺	66,94	– 92,72	65,56
BrO ₃ [–]	– 83,68	163,18	1,53	CuNH ₃ ²⁺	– 36,86	17,90	15,76
CH ₃ COO [–]	– 485,64	87,58	– 369,37	Cu(NH ₃) ₂ ⁺	– 151,04	263,59	– 65,37
CN [–]	150,62	96,45	171,58	Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	– 140,21	117,74	– 30,50
CNO [–]	– 145,90	101,13	– 96,07	Cu(NH ₃) ₃ ²⁺	– 244,01	204,24	– 73,18
CNS [–]	74,27	146,05	89,96	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	– 346,52	280,50	– 111,51
CO ₃ ^{2–}	– 676,64	– 56,04	– 527,60	Cu(NH ₃) ₅ ²⁺	– 448,23	309,47	– 134,64
C ₂ O ₄ ^{2–}	– 824,25	51,04	– 674,86	Er ³⁺	– 665,30		
Ca ²⁺	– 542,66	– 55,23	– 552,70	F [–]	– 333,84	– 14,02	– 279,99
Cd ²⁺	– 75,31	– 70,92	– 77,65	Fe ²⁺	– 87,66	– 113,39	– 84,88
Ce ³⁺	– 726,80	– 184,10	– 671,94	Fe ³⁺	– 47,70	– 293,30	– 10,53
Cl [–]	– 167,07	56,74	– 131,29	Gd ³⁺	– 682,00	– 197,10	– 623,26
ClO [–]	– 110,04	32,97	– 36,61	H ⁺	0	0	0
ClO ₂ [–]	– 66,53	101,25	17,12	HCOO [–]	– 426,22	90,81	– 351,54
ClO ₃ [–]	– 95,56	164,43	– 0,19	HCO ₃ [–]	– 691,28	92,57	– 586,56
ClO ₄ [–]	– 123,60	183,68	– 3,40	HC ₂ O ₄ [–]	– 818,18	117,03	– 688,47
Co ²⁺	– 56,61	– 110,46	– 53,64	HPO ₃ ^{2–}	– 969,01	(16,81)	– 811,70
Co ³⁺	94,14	– 285,01	129,70	HPO ₄ ^{2–}	– 1292,14	– 33,47	– 1089,28
Cr ²⁺	– 138,91	41,87	– 183,26	HS [–]	– 17,57	62,76	12,15
HSO ₃ [–]	– 627,98	132,38	– 527,32	PO ₄ ^{3–}	– 1277,38	– 220,29	– 1018,81
HSO ₄ [–]	– 887,77	127,97	– 755,23	Pb ²⁺	(– 1,18)	– 24,32	(11,82)
H ₂ PO ₃ [–]	– 963,43	79,50	– 830,81	Pr ³⁺	– 702,90	–	–
HF ₂ [–]	– 660,65	67,78	– 581,52	PtCl ₄ ^{2–}	– 500,82	125,64	– 354,01
H ₂ PO ₄ [–]	– 1296,29	90,37	– 1130,34	PtCl ₆ ^{2–}	– 669,44	223,43	– 485,31
Hg ²⁺	173,47	– 25,15	164,68	Ra ²⁺	– 529,69	28,87	(– 555,99)
Hg ₂ ²⁺	171,75	82,17	153,60	Rb ⁺	– 251,12	120,46	– 283,76
I [–]	– 56,90	106,69	– 51,94	S ^{2–}	32,64	– 14,52	85,40
I ₃ [–]	– 51,46	239,32	– 51,42	SO ₃ ^{2–}	– 638,27	– 38,28	– 486,73
JO ₃ [–]	– 220,52	117,78	– 127,16	SO ₄ ^{2–}	– 909,26	18,20	– 743,99
K ⁺	– 252,17	101,04	– 282,62	SiF ₆ ^{2–}	– 2396,51	125,94	– 2208,25
La ³⁺	– 707,10	– 184,10	– 652,24	Sn ²⁺	– 10,23	– 25,26	– 26,24
Li ⁺	– 278,45	11,30	– 292,86	Sr ²⁺	– 545,51	– 26,36	– 560,97
Mg ²⁺	– 461,75	– 119,66	– 455,24	Th ⁴⁺	– 765,70	– 272,00	– 684,64
Mn ²⁺	– 220,50	– 66,94	– 229,91	Tl ⁺	5,52	126,20	– 32,43
MnO ₄ [–]	– 533,04	196,23	– 440,28	Tl ³⁺	201,25	– 176,92	214,76
NH ₄ ⁺	– 132,80	112,84	– 79,52	U ³⁺	– 514,63	– 125,52	– 520,59
NO ₂ [–]	– 104,60	139,85	– 37,16	U ⁴⁺	– 590,15	– 382,62	– 538,91
NO ₃ [–]	– 207,38	146,94	– 111,49	UO ₂ ²⁺	– 1018,66	– 89,68	– 954,71
Na ⁺	– 240,30	58,41	– 261,90	Y ³⁺	– 702,90	– 142,30	– 660,50
Ni ²⁺	– 53,14	– 126,05	– 45,56	Zn ²⁺	– 153,64	– 110,62	– 147,16
OH [–]	– 230,02	– 10,71	– 157,35				

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Средняя теплоемкость простых веществ и соединений

Средние изобарные теплоемкости $\bar{C}_{P,298-T}$ в Дж/(К·моль) приведены для температурного интервала от 298 К до указанной в таблице температуры. Для некоторых веществ $\bar{C}_{P,298-T}$ приведены с учетом превращения α -модификаций в β - и γ - или плавления вещества.

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
Простые вещества						
Ag (кр.)	25,90	26,20	26,48	26,76	27,03	27,31
Al (кр.)	25,61	26,23	26,85	27,47	28,09	—
As (кр.)	25,57	25,86	26,14	26,43	—	—
Au (кр.)	25,75	26,01	26,27	26,53	26,79	27,05
B (кр.)	15,36	16,65	17,70	18,60	19,40	20,14
Ba (- α , - β)	27,77	28,46	30,52	30,90	31,64	—
	(α)	(α)	(β)			
Be (кр.)	19,50	20,47	21,30	22,03	22,69	23,32
Br (г.)	20,75	20,78	20,82	20,87	20,91	20,97
Br ₂ (г.)	36,67	36,84	36,97	37,06	37,15	37,22
C (алмаз)	10,24	11,60	12,75	13,78	14,73	15,62
C (графит)	13,03	14,22	15,15	15,90	16,54	17,09
C ₂ (г.)	39,09	38,15	37,54	37,12	36,85	36,67
Ca- α	27,78	28,47	29,17	—	—	—
Cd- α	27,13	27,74	—	—	—	—
		(594 К)				
Cl (г.)	22,23	22,30	22,35	22,37	22,38	22,39
Cl ₂ (г.)	35,39	35,74	35,99	36,20	36,37	36,50
Co- α	26,51	27,35	28,19	—	—	—
Cr (кр.)	25,90	26,80	27,60	28,31	28,97	29,60
Cu (кр.)	25,15	25,46	25,77	26,09	26,40	26,72
D ₂ (г.)	29,25	29,39	29,53	29,69	29,87	30,06
F (г.)	22,42	22,25	22,10	21,98	21,88	21,79
F ₂ (г.)	33,20	33,73	34,13	34,47	34,75	35,01
Fe- α	27,12	28,36	29,60	30,74	32,31	34,70
Ge (кр.)	24,82	25,25	25,61	25,92	26,20	26,46
H ₂ (г.)	28,92	29,02	29,15	29,28	29,42	29,57
Hg (ж.)	27,47	27,38	—	—	—	—
I (г.)	20,65	20,64	20,63	20,63	20,65	20,66
I ₂ (г.)	37,16	37,26	37,35	37,42	37,49	37,54
Mg (кр.)	26,26	26,84	27,40	27,96	28,51	—
Mn- α	28,42	29,31	30,15	30,94	31,73	32,50
						(980 К)
Mo (кр.)	24,44	24,79	25,14	25,49	25,83	26,18
N ₂ (г.)	29,58	29,80	30,01	30,22	30,44	30,65
Ni (- α , - β)	28,74	30,21	31,55	31,39	31,41	31,56
	(α)	(α)	(β)			
O (г.)	21,46	21,35	21,27	21,22	21,18	21,14
O ₂ (г.)	30,28	30,87	31,34	31,74	32,09	32,39
O ₃ (г.)	44,16	45,57	46,70	47,64	48,17	49,21
P (красн.)	22,89	23,64	24,38	25,12	—	—
P ₂ (г.)	33,61	34,13	34,51	34,82	35,06	35,26
Pb (кр., ж.)	27,71	28,14	40,59	38,51	37,08	36,00
	(кр.)	(кр.)	(ж.)			
Pt (кр.)	26,26	26,54	26,82	27,10	27,38	27,66
S ₂ (г.)	34,18	34,64	34,97	35,24	35,42	35,64
Sb (кр.)	26,00	26,37	26,73	27,10	27,46	—

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
Si (кр.)	21,98	22,57	23,05	23,45	23,81	24,14
Sn (кр., ж.)	28,81	52,24	46,36	42,79	40,41	38,71
	(кр.)	(ж.)				
Sr (кр.)	27,76	28,46	29,15	29,85	—	—
Te (кр.)	27,93	29,04	30,14	—	—	—
Th-α	28,64	29,27	29,91	30,54	31,18	31,82
Ti-α	25,31	25,83	26,36	26,89	27,41	27,94
U-α	29,79	31,09	32,45	33,87	35,30	—
W (кр.)	24,78	25,02	25,25	25,48	25,72	25,95
Zn (кр.)	26,38	26,89	27,39	—	—	—
			(690 K)			
Zr-α	26,61	27,19	28,94	28,35	28,94	29,52

Неорганические соединения

AgBr (кр.)	58,89	62,11	—	—	—	—
AgCl (кр.)	56,35	57,82	58,93	—	—	—
AlF ₃ -α	84,10	87,47	90,54	—	—	—
Al ₂ O ₃ (корунд)	96,67	101,16	104,55	107,25	109,47	111,42
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	315,82	331,54	343,67	353,55	361,85	369,25
AsCl ₃ (г.)	78,50	79,22	79,74	80,15	80,47	80,75
BCl ₃ (г.)	68,47	70,21	71,62	72,83	73,90	74,89
BF ₃ (г.)	57,28	59,68	61,80	63,72	65,53	67,27
B ₂ O ₃ (кр.)	75,27	81,20	86,95	—	—	—
BaCO ₃ (кр.)	98,40	102,19	105,68	108,76	111,76	114,66
BaCl ₂ (кр.)	76,70	77,40	78,10	78,80	79,50	80,20
Ba(NO ₃) ₂ (кр.)	174,07	183,42	192,23	200,70	—	—
BaO (кр.)	49,48	50,62	51,50	52,22	52,82	53,35
Ba(OH) ₂ (кр.)	107,27	111,85	—	—	—	—
BaSO ₄ (кр.)	117,75	121,70	124,53	126,64	128,26	129,60
BeO (кр.)	33,13	35,45	37,35	38,98	40,43	41,77
BeSO ₄ (кр.)	102,31	108,84	114,92	120,74	—	—
Bi ₂ O ₃ (кр.)	116,86	118,54	120,21	121,89	—	—
CO (г.)	29,74	29,99	30,24	30,47	30,69	30,92
CO ₂ (г.)	42,02	43,43	44,56	45,52	46,37	47,15
COCl ₂ (г.)	65,88	67,50	68,82	69,97	70,98	71,93
COS (г.)	45,99	47,33	48,41	49,32	50,12	50,86
CS ₂ (г.)	49,71	50,88	51,82	52,61	53,29	53,91
CaC ₂ -α	67,55	69,12	70,40	—	—	—
CaCO ₃ (кальцит)	95,86	99,86	103,03	105,69	107,97	110,06
CaCl ₂ (кр.)	75,27	76,19	77,02	77,81	78,58	79,29
CaF ₂ (кр.)	73,30	74,61	75,97	77,38	78,81	80,26
CaHPO ₄ (кр.)	133,30	140,58	146,56	151,74	156,35	160,64
Ca(NO ₃) ₂ (кр.)	172,72	182,35	191,43	200,17	—	—
CaO (кр.)	46,76	47,76	48,55	49,19	49,74	50,23
Ca(OH) ₂ (кр.)	97,23	99,39	—	—	—	—
CaS (кр.)	49,02	49,82	50,61	51,41	52,20	53,00
CaSO ₄ (ангидрит)	109,61	114,54	119,48	124,42	129,36	134,29
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α	254,04	264,69	274,66	284,22	293,48	302,58
CdCl ₂ (кр.)	77,28	79,29	81,29	83,30	—	—
CdO (кр.)	47,50	48,37	49,08	49,69	50,23	50,74
CdS (кр.)	55,47	55,66	55,85	56,04	56,23	56,42
CdSO ₄ (кр.)	108,20	112,07	115,94	119,81	123,68	127,55
ClO ₂ (г.)	46,09	47,33	48,33	49,17	49,90	50,57
Cl ₂ O (г.)	49,30	50,34	51,13	51,76	52,28	52,75

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
CoCl ₂ (кр.)	84,66	87,72	90,77	93,83	96,88	99,94
CrCl ₃ (кр.)	95,94	98,00	100,06	102,12	104,18	106,25
Cr ₂ O ₃ (кр.)	112,54	114,75	116,46	117,86	119,04	120,10
CsCl (кр.)	53,60	54,07	54,55	55,03	55,50	—
CsI (кр.)	53,00	53,56	54,18	54,68	—	—
CuCl (кр.)	52,23	53,98	55,72	—	—	—
CuCl ₂ (кр.)	74,45	75,32	76,20	—	—	—
CuO (кр.)	46,63	48,07	49,38	50,57	51,68	52,74
CuS (кр.)	48,76	49,31	49,86	50,42	50,97	51,52
CuSO ₄ (кр.)	107,24	110,84	114,44	118,04	121,63	—
Cu ₂ O (кр.)	68,26	69,72	71,19	72,65	74,11	75,58
FeCO ₃ (кр.)	93,40	99,01	104,61	110,22	—	—
FeO (кр.)	52,01	52,82	53,51	54,14	54,72	55,28
FeS ₂ (кр.)	68,45	70,16	71,45	72,49	73,36	74,12
Fe ₂ O ₃ (кр.)	117,87	122,92	127,55	131,94	136,14	140,23
Fe ₃ O ₄ (кр.)	169,63	180,08	190,52	200,97	—	—
Ga ₂ O ₃ (кр.)	104,95	108,07	110,53	112,56	114,30	115,87
GeO ₂ (гексаг.)	60,96	63,43	65,34	66,89	68,20	69,36
GeO ₂ (тетраг.)	59,33	61,90	63,90	65,54	66,94	68,19
HBr (г.)	29,22	29,39	29,60	29,82	30,07	30,32
HCN (г.)	39,84	41,08	42,12	43,05	43,89	44,68
HCl (г.)	29,10	29,20	29,35	29,51	29,69	29,88
HD (г.)	29,20	29,25	29,34	29,43	29,53	29,66
HF (г.)	29,00	29,05	29,13	29,24	29,36	29,49
HI (г.)	29,31	29,50	29,72	29,97	30,22	30,48
HNCS (г.)	51,65	53,90	55,93	57,74	59,31	60,66
H ₂ O (г.)	34,49	34,99	35,50	36,02	36,54	37,06
H ₂ O ₂ (г.)	49,07	50,99	52,53	53,84	54,39	56,02
H ₂ S (г.)	35,51	36,28	37,05	37,82	38,59	39,36
HgO (кр.)	47,86	49,35	50,83	52,31	—	—
HgS (красн.)	49,93	50,70	51,46	52,23	—	—
Hg ₂ Cl ₂ (кр.)	104,82	106,37	107,92	109,47	—	—
In ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	300,52	313,10	325,67	338,24	350,81	—
KAl(SO ₄) ₂ (кр.)	227,75	238,40	247,19	254,80	261,64	267,94
KCl (кр.)	52,22	52,95	53,78	54,67	55,61	56,58
KI (кр.)	53,69	54,56	55,63	56,78	58,00	—
K ₂ CrO ₄ (кр.)	153,60	157,35	161,10	164,84	168,58	—
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр.)	244,87	256,34	—	—	—	—
K ₂ SO ₄ (кр.)	148,14	155,11	161,52	167,56	—	—
LaCl ₃ (кр.)	105,75	106,82	107,90	108,97	110,04	111,12
LiCl (кр.)	50,76	51,93	53,10	54,27	—	—
LiOH (кр.)	57,55	60,34	62,82	—	—	—
Li ₂ SO ₄ (кр.)	133,00	139,76	146,51	153,27	—	—
MgCO ₃ (кр.)	89,26	94,10	98,38	—	—	—
MgCl ₂ (кр.)	75,66	76,93	77,91	78,72	79,42	—
MgO (кр.)	42,56	43,99	45,06	45,90	46,59	47,18
MgSO ₄ (кр.)	110,21	114,97	119,04	122,66	126,00	129,13
MnCO ₃ (кр.)	94,37	98,51	102,02	—	—	—
MnCl ₂ (кр.)	76,91	78,21	79,32	80,33	81,26	—
MnO (кр.)	47,25	48,06	48,77	49,39	49,97	50,51
MnO ₂ (кр.)	62,62	64,95	66,76	—	—	—
MnS (кр.)	50,70	51,08	51,46	51,83	52,21	52,59
Mn ₂ O ₃ (кр.)	108,39	111,66	114,49	117,05	119,43	121,69
Mn ₃ O ₄ (кр.)	156,82	160,12	163,11	165,93	168,62	171,23

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
NH ₃ (г.)	38,84	40,31	41,71	43,09	44,44	45,78
(NH ₄) ₂ SO ₄ (кр.)	215,59	229,63	—	—	—	—
NO (г.)	30,72	30,98	31,22	31,45	31,67	31,88
NOCl (г.)	43,29	44,46	45,40	46,20	46,91	47,56
NO ₂ (г.)	40,96	42,32	43,45	44,44	45,33	46,16
N ₂ O (г.)	43,40	44,79	45,90	46,84	47,67	48,42
N ₂ O ₄ (г.)	89,75	93,40	96,58	99,46	102,14	104,69
N ₂ O ₅ (г.)	112,00	116,50	119,96	122,75	125,11	127,16
NaAlO ₂ (кр.)	83,11	85,98	88,28	90,23	91,94	93,48
NaBr (кр.)	53,23	53,90	54,56	55,23	55,89	56,56
NaCl (кр.)	52,45	53,27	54,08	54,90	55,71	56,53
NaF (кр.)	49,06	50,02	50,95	51,84	52,72	53,58
NaI (кр.)	53,68	54,29	54,89	55,49	56,09	—
Na ₂ B ₄ O ₇ (кр.)	211,70	219,75	226,60	232,70	238,30	243,55
Na ₂ CO ₃ -α	124,73	131,51	138,29	—	—	—
Na ₂ O (кр.)	76,37	78,75	80,72	82,44	84,00	85,43
Na ₂ O ₂ (г.)	96,61	99,44	102,27	—	—	—
Na ₂ S (кр.)	85,63	85,97	86,31	86,66	87,00	87,34
Na ₂ SO ₃ (кр.)	124,47	126,65	128,82	131,00	133,17	135,35
Na ₂ SO ₄ (-α, -β, -γ)	143,91	189,17	187,02	186,82	187,59	189,63
	(α)	(β)	(β)	(β)	(β)	(γ)
Na ₂ SiO ₃ (кр.)	128,15	133,19	137,35	140,98	144,26	147,28
Na ₂ Si ₂ O ₅ (-α, -β)	183,88	192,39	199,49	205,69	211,30	220,10
	(α)	(α)	(α)	(α)	(α)	(β)
Na ₃ AlF ₆ (-α, -β)	235,49	243,41	251,34	259,26	278,99	280,35
	(α)	(α)	(α)	(α)	(β)	(β)
Na ₃ PO ₄ (кр.)	162,83	166,18	169,53	172,88	176,23	179,58
Na ₄ SiO ₄ (кр.)	192,20	195,91	199,63	203,34	207,05	210,76
NiCl ₂ (кр.)	75,21	76,42	77,48	78,44	79,33	80,19
NiS (кр.)	49,39	50,72	—	—	—	—
		(597 K)				
NiSO ₄ (кр.)	142,50	144,58	146,65	148,73	150,80	152,88
OH (г.)	29,89	29,89	29,89	29,89	29,94	30,04
PCl ₃ (г.)	76,00	77,04	77,84	78,47	79,00	79,45
PCl ₅ (г.)	119,65	121,64	123,09	124,22	125,14	125,83
P ₄ O ₁₀ (кр.)	255,77	276,13	—	—	—	—
PbBr ₂ (кр.)	81,45	81,91	—	—	—	—
PbCO ₃ (кр.)	99,58	105,57	111,55	117,53	—	—
PbCl ₂ (кр., ж.)	80,13	81,81	83,48	133,38	128,53	125,06
	(кр.)	(кр.)	(кр.)	(ж.)	(ж.)	(ж.)
PbCl ₂ (г.)	57,00	57,05	57,10	57,15	57,20	57,24
PbI ₂ (кр.)	83,15	84,14	(85,12)	—	—	—
PbO (желт., кр.)	48,56	49,89	51,23	52,57	53,91	55,23
PbO ₂ (кр.)	66,16	67,80	69,43	71,06	72,69	74,32
Pb ₃ O ₄ (кр.)	171,55	176,55	180,61	184,08	187,17	189,98
PbS (кр.)	50,41	50,87	51,33	51,79	52,25	52,71
PbSO ₄ (кр.)	109,40	113,93	119,00	124,44	130,10	135,94
PtCl ₂ (кр.)	78,15	79,45	80,74	82,04	—	—
PtCl ₄ (кр.)	163,96	170,45	—	—	—	—
SO ₂ (г.)	44,16	45,41	46,43	47,28	48,03	48,72
SO ₂ Cl ₂ (г.)	84,80	87,20	89,15	90,81	92,28	93,61
SO ₃ (г.)	58,69	61,10	62,99	64,56	65,92	67,12
SbCl ₃ (г.)	79,71	80,26	80,66	80,96	81,19	81,38
Sb ₂ O ₃ (кр.)	118,43	121,73	125,04	128,34	131,65	—

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
Sb ₂ S ₃ (черн., кр.)	123,33	126,09	128,85	131,61	–	–
SiCl ₄ (г.)	96,48	98,10	99,36	100,40	101,28	102,05
SiF ₄ (г.)	83,56	86,41	88,65	90,49	92,07	93,47
SiH ₄ (г.)	52,36	55,63	58,48	61,08	63,52	65,83
SiO ₂ (кварц -α, -β)	53,10	56,08	58,69	61,09	63,65	64,27
	(α)	(α)	(α)	(α)	(β)	(β)
SiO ₂ (тримидит-β)	57,68	59,49	60,68	61,61	62,42	63,15
SiO ₂ (кристаллит-α, -β)	57,06	61,21	62,35	63,21	63,92	64,55
	(α)	(β)	(β)	(β)	(β)	(β)
SnCl ₂ (кр., ж.)	84,02	135,95	126,07	120,12	116,15	–
	(кр.)	(ж.)	(ж.)	(ж.)	(ж.)	
SnCl ₄ (г.)	102,07	102,99	103,65	104,16	104,56	104,91
SnO (кр.)	45,80	46,53	47,27	48,00	48,73	49,46
SnO (г.)	33,40	33,87	34,22	34,50	34,72	34,92
SnO ₂ (г.)	63,37	66,28	68,51	70,30	71,81	73,12
SnS (-α, -β)	50,71	51,85	53,12	54,45	56,58	56,47
	(α)	(α)	(α)	(α)	(β)	(β)
SrO (кр.)	48,49	49,49	50,27	50,92	51,49	51,99
SrSO ₄ (кр.)	113,40	116,19	118,97	121,75	124,53	127,32
TeF ₆ (г.)	132,04	135,73	138,43	140,48	142,12	143,45
TeO ₂ (кр.)	67,63	68,92	70,05	71,07	72,04	72,96
ThO ₂ (кр.)	66,59	67,94	69,07	70,08	71,00	71,84
ThS ₂ (кр.)	75,64	76,12	76,60	77,08	77,56	78,04
Th(SO ₄) ₂ (кр.)	196,75	208,30	219,85	231,40	242,95	–
TiCl ₄ (г.)	100,29	101,49	102,35	103,01	103,53	103,95
TiO ₂ (рутил)	60,71	62,39	63,76	64,92	65,95	66,89
TiO ₂ (анатаз)	63,21	65,18	66,59	67,64	68,47	69,12
TlCl (кр.)	53,55	53,97	54,39	–	–	–
TlCl (г.)	36,70	36,81	36,90	36,96	37,01	37,05
Tl ₂ O (кр.)	72,76	74,86	76,95	79,04	–	–
UF ₄ (кр.)	119,05	120,54	122,03	123,51	124,98	126,46
UF ₆ (г.)	139,53	142,08	143,98	145,48	146,70	147,73
UO ₂ (кр.)	71,92	74,10	75,77	77,10	78,21	79,17
UO ₂ F ₂ (кр.)	112,95	115,61	117,63	119,25	120,61	121,78
U ₃ O ₈ (кр.)	263,63	271,07	276,90	281,74	285,92	–
WO ₃ (кр.)	82,36	85,12	87,33	89,19	90,82	92,27
WS ₂ (кр.)	69,05	70,80	72,27	73,57	74,75	75,85
ZnCl ₂ (кр.)	69,85	71,00	–	–	–	–
		(590 K)				
ZnO (кр.)	44,90	46,18	47,16	47,96	48,64	49,24
ZnS (кр.)	48,10	48,91	49,55	50,11	50,60	51,04
ZnSO ₄ (кр.)	106,74	110,55	114,36	118,17	121,97	125,78
ZrCl ₄ (кр.)	124,99	126,64	–	–	–	–

Органические соединения

Углеводороды						
CH ₄ (г.) метан	41,16	44,06	46,85	49,52	52,08	54,52
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	48,72	50,83	52,75	54,49	56,06	57,46
C ₂ H ₄ (г.) этилен	53,84	58,17	62,25	66,08	69,66	72,98
C ₂ H ₆ (г.) этан	66,21	72,27	77,94	83,24	88,14	92,66
C ₃ H ₄ (г.) пропadiен (ал-лен)	71,43	76,87	81,85	86,35	90,37	93,93
C ₃ H ₆ (г.) пропиен	79,86	87,06	93,94	100,52	106,76	112,69
C ₃ H ₆ (г.) циклопропан	75,14	83,65	91,45	98,55	104,94	110,62
C ₃ H ₈ (г.) пропан	94,39	103,52	112,02	119,90	127,15	133,76

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
C ₃ H ₆ (г.) 1,2-бутадиен	97,50	105,27	112,48	119,12	125,20	130,72
C ₄ H ₆ (г.) 1,3-бутадиен (дивинил)	98,92	107,38	115,09	122,05	128,27	133,74
C ₄ H ₆ (г.) 1-бутен	111,43	120,58	129,19	137,27	144,80	151,80
C ₄ H ₈ (г.) 2-бутен, <i>цис</i> -	101,72	111,89	121,32	130,00	137,95	145,14
C ₄ H ₈ (г.) 2-бутен, <i>транс</i> -	108,53	117,55	126,04	134,03	141,52	148,50
C ₄ H ₈ (г.) 2-метилпропен	110,54	119,60	128,16	136,22	143,76	150,80
C ₄ H ₈ (г.) циклобутан	98,68	110,42	121,21	131,07	139,99	147,95
C ₄ H ₁₀ (г.) бутан	124,29	135,15	145,39	155,01	164,02	172,41
C ₄ H ₁₀ (г.) 2-метилпропан (изобутан)	126,23	137,47	147,84	157,37	166,03	173,82
C ₅ H ₈ (г.) 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)	129,60	140,43	150,33	159,31	167,37	174,50
C ₅ H ₁₀ (г.) циклопентан	117,90	132,80	146,83	159,67	171,27	181,67
C ₅ H ₁₂ (г.) пентан	151,75	165,84	178,91	190,96	201,97	211,96
C ₅ H ₁₂ (г.) 2-метилбутан (изопентан)	151,24	165,72	179,13	191,48	202,75	212,95
C ₅ H ₁₂ (г.) 2,2-диметилпропан (неопентан)	155,09	169,92	183,55	196,00	207,25	217,29
C ₆ H ₆ (г.) бензол	110,94	123,02	133,98	143,81	152,50	160,06
C ₆ H ₁₂ (г.) циклогексан	149,80	169,02	186,70	202,86	217,48	230,56
C ₆ H ₁₄ (г.) гексан	180,50	197,21	212,67	226,91	239,92	251,70
C ₇ H ₈ (г.) толуол	137,72	152,70	166,40	178,84	190,00	199,90
C ₇ H ₁₆ (г.) гептан	209,28	228,53	246,40	262,84	277,85	291,40
C ₈ H ₆ (г.) этинилбензол (фенилацетилен)	146,23	159,77	172,04	183,03	192,74	201,18
C ₈ H ₈ (г.) фенилэтилен (стирол)	156,96	172,22	186,13	198,70	209,90	219,75
C ₈ H ₁₀ (г.) этилбензол	167,54	184,71	200,40	214,64	227,41	238,69
<i>о</i> -C ₈ H ₁₀ (г.) <i>о</i> -ксилол	169,90	186,11	201,02	214,66	227,00	238,04
<i>м</i> -C ₈ H ₁₀ (г.) <i>м</i> -ксилол	165,54	182,32	197,74	211,82	224,51	235,83
<i>п</i> -C ₈ H ₁₀ (г.) <i>п</i> -ксилол	164,59	181,29	196,66	210,69	223,37	234,71
C ₈ H ₁₈ (г.) октан	237,95	259,86	280,14	298,78	315,80	331,17
C ₁₀ H ₈ (г.) нафталин	175,24	193,83	210,71	225,90	239,40	251,18
C ₁₀ H ₈ (г.) азулен	172,29	191,29	208,53	224,02	237,73	249,67
C ₁₂ H ₁₀ (г.) дифенил	215,37	238,38	259,21	277,89	294,38	308,69
<i>Кислородсодержащие соединения</i>						
CH ₂ O (г.) формальдегид	39,57	41,77	43,86	45,84	47,72	49,50
CH ₂ O ₂ (г.) муравьиная кислота	56,66	60,12	63,24	66,03	68,49	70,66
CH ₄ O (г.) метанол	52,20	56,03	59,64	63,04	66,22	69,21
C ₂ H ₄ O (г.) ацетальдегид	65,49	70,70	75,53	79,98	84,06	87,81
C ₂ H ₄ O (г.) этиленоксид	62,03	68,17	73,80	78,90	83,50	87,64
C ₂ H ₄ O ₂ (г.) уксусная кислота	80,64	86,91	92,62	97,80	102,43	106,58
C ₂ H ₆ O (г.) этанол	80,57	87,39	93,69	99,48	104,74	109,55
C ₂ H ₆ O (г.) диметиловый эфир	79,99	86,48	92,56	98,24	103,50	108,40
C ₂ H ₆ O ₂ (г.) этиленгликоль	111,56	118,00	123,90	129,25	134,06	138,38
C ₃ H ₆ O (г.) ацетон	92,64	99,81	106,53	112,81	118,65	124,10
C ₃ H ₈ O (г.) 1-пропанол	107,78	117,13	125,78	133,75	141,03	147,69
C ₃ H ₈ O (г.) 2-пропанол	110,78	120,55	129,55	137,75	145,14	151,82

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
C ₄ H ₁₀ O (г.) диэтиловый эфир	138,20	149,86	160,67	170,68	179,86	188,31
C ₄ H ₁₀ O (г.) бутанол	136,53	148,51	159,57	169,74	179,00	187,49
C ₅ H ₁₂ O (г.) амиловый спирт	166,03	181,38	195,46	208,26	219,78	230,17
<i>Галогенсодержащие соединения</i>						
CCl ₄ (г.) тетрахлорметан	90,00	92,54	94,75	96,63	98,18	99,40
CF ₄ (г.) тетрафторметан	71,01	75,04	78,61	81,71	84,34	85,60
CHCl ₃ (г.) трихлорметан (хлороформ)	74,16	77,38	80,00	82,00	83,41	84,21
CHF ₃ (г.) трифторметан	60,15	64,07	67,60	70,73	73,47	75,83
CH ₂ Cl ₂ (г.) дихлорметан	58,96	62,36	65,46	68,25	70,72	72,89
CH ₂ F ₂ (г.) дифторметан	51,07	54,84	58,30	61,45	64,30	66,83
CH ₃ Br (г.) бромметан	49,76	52,96	55,98	58,81	61,47	63,94
CH ₃ Cl (г.) хлорметан	47,97	51,28	54,42	57,36	60,11	62,67
CH ₃ F (г.) фторметан	44,84	48,21	51,38	54,35	57,12	59,71
CH ₃ I (г.) иодметан	51,39	54,53	57,44	60,14	62,62	64,89
C ₂ H ₅ Cl (г.) хлорэтан	76,78	83,03	88,80	94,08	98,87	103,20
C ₂ H ₅ F (г.) фторэтан	73,13	79,43	85,27	90,65	95,56	100,00
C ₆ H ₅ Cl (г.) хлорбензол	125,10	136,8	147,4	156,80	165,2	172,50
C ₆ H ₅ F (г.) фторбензол	122,30	134,4	145,4	155,10	163,8	171,30
C ₇ H ₅ F ₃ (г.) фенилтрифторметан	149,60	164,2	177,5	189,50	200,2	209,60
<i>Азотсодержащие соединения</i>						
CH ₂ N ₂ (г.) диазометан	57,76	60,80	63,43	65,79	67,98	70,04
CH ₃ NO ₂ (г.) нитрометан	69,82	75,35	80,44	85,08	89,28	93,04
CH ₅ N (г.) метиламин	60,93	65,64	70,08	74,25	78,15	81,77
CH ₆ N ₂ (г.) метилгидразин	87,55	93,87	99,82	105,40	110,5	115,40
C ₂ H ₇ N (г.) диметиламин	87,02	95,08	102,6	109,50	115,8	121,5
C ₃ H ₃ N (г.) акрилонитрид	75,67	80,90	85,71	90,09	94,04	97,57
C ₃ H ₉ N (г.) триметиламин	116,6	127,7	137,8	147,1	155,6	163,1
C ₅ H ₅ N (г.) пиридин	104,1	115,4	125,7	135,0	143,2	150,4
C ₆ H ₇ N (г.) анилин	139,2	152,5	164,6	175,5	185,1	193,5
<i>Серусодержащие соединения</i>						
CH ₄ S (г.) метантиол	58,58	62,35	65,89	69,19	72,26	75,08
C ₂ H ₄ S (г.) тиациклопропан	67,58	73,63	79,15	84,13	88,57	92,48
C ₂ H ₆ S (г.) диметилсульфид	87,93	94,23	100,1	105,65	110,7	115,45
C ₂ H ₆ S (г.) этантиол	87,48	94,11	100,2	106,00	111,2	116,04
C ₂ H ₆ S ₂ (г.) диметилди-сульфид	109,77	116,7	123,1	129,14	134,6	139,59
C ₃ H ₆ S (г.) тиациклобутан	90,35	99,65	108,1	115,95	122,9	129,17
C ₄ H ₄ S (г.) тиофен	93,42	102,3	110,4	117,63	124,0	129,54
C ₄ H ₈ S (г.) тиациклопентан	118,67	130,9	142,0	152,21	161,3	169,38

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
$C_4H_{10}S$ (г.) диэтилпентан	144,23	156,5 2	168,0 0	178,69	188,5 8	197,67
$C_4H_{10}S_2$ (г.) диэтилди-сульфид	166,16	178,1 3	189,0 7	199,02	207,9 6	215,88
$C_5H_{10}S$ (г.) тиациклогексан	148,50	166,3 2	182,7 0	197,64	211,1 4	223,18
C_6H_6S (г.) бензолтиол (тиофенол)	133,96	146,5 9	158,0 5	168,36	177,5 2	185,50
C_2H_4OS (г.) тиоуксусная кислота	92,39	97,45	102,1 0	106,35	110,2 0	113,65

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Теплоемкость газов

Теплоемкость газов (при давлении 1 бар в указанном температурном интервале) приведена для условий, при которых газ можно считать почти идеальным. В расчетах применяется изохорная теплоемкость (C_V – мольная и c_V – удельная) и изобарная (C_P и c_P соответственно), которые связаны соотношениями: $C_P = c_P \cdot M$, $C_V = c_V \cdot M$, где M – молекулярная масса газа; $C_P - C_V = R = 8,314$ Дж/(К·моль); $C_P/C_V = c_P/c_V = \gamma$.

Газ (пар)	t , °C	c_P , Дж/(г·К)	C_P , Дж/(моль·К)	γ (при 15 °C)
He		5,230	20,90	1,67
Ar		0,523	20,90	1,67
H ₂	0–200	14,23	28,76	1,41
Воздух (сухой)	15	1,006	29,15	1,40
CO	26–198	1,017	28,47	1,40
N ₂	0–200	1,051	29,43	1,40
O ₂	20–440	0,920	29,30	1,40
HCl	22–214	0,783	28,55	1,41
HBr	11–100	0,343	27,80	1,42
Cl ₂	13–202	0,519	36,80	1,36
Br ₂	11–388	0,230	37,70	1,29
H ₂ S	20–206	1,026	34,96	1,34
CO ₂	0–600	1,026	45,20	1,30
N ₂ O	15	1,110	36,89	1,30
SO ₂	16–202	0,645	41,32	1,29
CS ₂	86–190	0,670	51,10	1,19
H ₂ O	100–500	2,010	36,26	1,324 (100 °C)
NH ₃	27–200	2,244	38,10	1,31
C ₂ H ₂ ацетилен	18	1,670	43,80	1,26
C ₂ H ₄ этилен	10–102	1,691	47,44	1,25
C ₂ H ₆ этан	15	1,270	51,90	1,21
CH ₄ метан	18–208	2,483	39,82	1,31
C ₆ H ₆ бензол	35–115	1,256	98,00	1,10 (100 °C)
C ₆ H ₁₄ гексан	15	1,616	131,5	1,08
CH ₃ OH метанол	101–223	1,918	61,50	1,08 (77 °C)
C ₂ H ₅ OH этанол	40–110	1,210	56,02	1,13 (58 °C)
CH ₃ COCH ₃ ацетон	27–179	1,566	90,80	–
CH ₃ COOC ₂ H ₅ этилацетат	35–189	1,553	136,9	1,22
(C ₂ H ₅) ₂ O диэтиловый эфир	27–189	1,934	143,2	1,08 (35 °C)
CHCl ₃ хлороформ	27–118	0,603	72,00	1,15 (100 °C)

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Теплота сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Конечные продукты сгорания CO₂ (г.), H₂O (ж.), SO₂ (г.), N₂ (г.). В соединениях, содержащих галогены, конечные продукты указаны в сносках.

Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль	Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль
<i>Углеводороды</i>			
CH ₄ (г.) метан	890,31	C ₅ H ₁₀ (г.) пентен-1	3375,86
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	1299,63	C ₅ H ₁₀ (г.) <i>цис</i> -пентен-2	3369,54
C ₂ H ₄ (г.) этилен	1410,97	C ₅ H ₁₀ (г.) <i>транс</i> -пентен-2	3365,02
C ₂ H ₆ (г.) этан	1559,88	C ₅ H ₁₀ (ж.) циклопентан	3290,73
C ₃ H ₄ (г.) аллен (пропадиен)	1944,35	C ₅ H ₁₀ (г.) циклопентан	3319,54
C ₃ H ₄ (г.) метилацетилен (пропин)	1937,65	C ₅ H ₁₂ (г.) 2,2-диметилпропан (неопентан)	3516,61
C ₃ H ₆ (г.) пропилен (пропен)	2058,49	C ₅ H ₁₂ (г.) 2-метилбутан (изопентан)	3528,12
C ₃ H ₈ (г.) пропан	2220,03	C ₅ H ₁₂ (ж.) пентан	3509,20
C ₄ H ₆ (г.) бутadiен-1,2 (метилаллен)	2593,79	C ₅ H ₁₂ (г.) пентан	3536,15
C ₄ H ₆ (г.) бутadiен-1,3 (дивинил)	2541,74	C ₆ H ₆ (ж.) бензол	3267,58
C ₄ H ₆ (г.) бутин-1 (этилацетилен)	2596,76	C ₆ H ₆ (г.) бензол	3301,51
C ₄ H ₆ (г.) бутин-2 (диметилацетилен)	2577,89	C ₆ H ₁₀ (г.) гексин-1	3913,92
C ₄ H ₈ (г.) бутен-1	2717,30	C ₆ H ₁₂ (г.) гексен-1	4034,46
C ₄ H ₈ (г.) <i>цис</i> -бутен-2	2710,44	C ₆ H ₁₂ (г.) <i>цис</i> -гексен-2	4027,77
C ₄ H ₈ (г.) <i>транс</i> -бутен-2	2706,25	C ₆ H ₁₂ (г.) <i>транс</i> -гексен-2	4023,59
C ₄ H ₈ (г.) изобутен	2700,48	C ₆ H ₁₂ (г.) <i>цис</i> -гексен-3	4027,77
C ₄ H ₁₀ (г.) бутан	2877,13	C ₆ H ₁₂ (г.) <i>транс</i> -гексен-3	4023,59
C ₄ H ₁₀ (г.) изобутан	2868,76	C ₆ H ₁₂ (г.) 2,3-диметилбутен-1	4014,30
C ₅ H ₈ (г.) 3-метилбутадиен-1,2	3240,55	C ₆ H ₁₂ (г.) 3,3-диметилбутен-1	4016,51
C ₅ H ₈ (г.) 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	3186,58	C ₆ H ₁₂ (г.) 2,3-диметилбутен-2	4009,57
C ₅ H ₈ (г.) 2-метилбутин-3	3247,33	C ₆ H ₁₂ (г.) 2-метилпентен-1	4019,40
C ₅ H ₈ (г.) пентадиен-1,2	3256,45	C ₆ H ₁₂ (г.) 3-метилпентен-1	4030,03
C ₅ H ₈ (г.) <i>цис</i> -пентадиен-1,3	3189,09	C ₆ H ₁₂ (г.) 4-метилпентен-1	4027,35
C ₅ H ₈ (г.) <i>транс</i> -пентадиен-1,3	3188,67	C ₆ H ₁₂ (г.) 2-метилпентен-2	4013,54
C ₅ H ₈ (г.) пентадиен-1,4	3216,28	C ₆ H ₁₂ (г.) 3-метил- <i>цис</i> -пентен-2	4016,22
C ₅ H ₈ (г.) пентадиен-2,3	3249,34	C ₆ H ₁₂ (г.) 3-метил- <i>транс</i> -пентен-2	4016,22
C ₅ H ₈ (г.) пентин-1	3255,28	C ₆ H ₁₂ (г.) 4-метил- <i>цис</i> -пентен-2	4020,66
C ₅ H ₈ (г.) пентин-2	3239,80	C ₆ H ₁₂ (г.) 4-метил- <i>транс</i> -пентен-2	4016,47
C ₅ H ₁₀ (г.) 2-метилбутен-1	3360,46	C ₆ H ₁₂ (г.) метилциклопентан	3969,44
C ₅ H ₁₀ (г.) 3-метилбутен-1	3367,83	C ₆ H ₁₂ (г.) 2-этилбутен-1	4022,08
C ₅ H ₁₀ (г.) 2-метилбутен-2	3354,23	C ₆ H ₁₂ (ж.) циклогексан	3919,91
C ₆ H ₁₂ (г.) циклогексан	3953,00	C ₈ H ₁₆ (г.) <i>цис</i> -1,4- диметилциклогексан	5258,16
C ₆ H ₁₄ (ж.) гексан	4163,05	C ₈ H ₁₆ (г.) <i>транс</i> -1,4- диметилциклогексан	5250,21
C ₆ H ₁₄ (г.) гексан	4194,75	C ₈ H ₁₆ (г.) октен-1	5251,88
C ₆ H ₁₄ (г.) 2,2-диметилбутан (неогексан)	4176,34	C ₈ H ₁₆ (г.) пропилциклопентан	5286,74
C ₆ H ₁₄ (г.) 2,3-диметилбутан (диизопропил)	4184,17	C ₈ H ₁₆ (г.) этилциклогексан	5263,05
C ₆ H ₁₄ (г.) 2-метилпентан (изогексан)	4187,64	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,2-диметилгексан	5495,94
C ₆ H ₁₄ (г.) 3-метилпентан	4190,32	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,3-диметилгексан	5506,69
C ₇ H ₈ (ж.) толуол	3910,28	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,4-диметилгексан	5501,25
C ₇ H ₈ (г.) толуол	3947,94	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,5-диметилгексан	5497,99
C ₇ H ₁₂ (г.) гептин-1	4572,65	C ₈ H ₁₈ (г.) 3,3-диметилгексан	5500,50
C ₇ H ₁₄ (г.) гептен-1	4693,15	C ₈ H ₁₈ (г.) 3,4-диметилгексан	5507,65
C ₇ H ₁₄ (г.) 1,1-диметилциклопентан	4617,17	C ₈ H ₁₈ (г.) 2-метилгептан	5505,14
C ₇ H ₁₄ (г.)	4625,91	C ₈ H ₁₈ (г.) 3-метилгептан	5507,98
<i>цис</i> -1,2-диметилциклопентан		C ₈ H ₁₈ (г.) 4-метилгептан	5508,53

Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль	Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль
C ₇ H ₁₄ (г.)	4618,76	C ₈ H ₁₈ (г.) 2-метил-3-этилпентан	5509,45
<i>транс</i> -1,2-диметилциклопентан		C ₈ H ₁₈ (г.) 3-метил-3-этилпентан	5505,64
C ₇ H ₁₄ (г.)	4621,81	C ₈ H ₁₈ (ж.) октан	5470,58
<i>цис</i> -1,3-диметилциклопентан		C ₈ H ₁₈ (г.) октан	5512,21
C ₇ H ₁₄ (г.)	4619,60	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,2,3,3-тетраметилбутан	5494,72
<i>транс</i> -1,3-диметилциклопентан		C ₈ H ₁₈ (г.) 2,2,3-триметилпентан	5500,54
C ₇ H ₁₄ (г.) метилциклогексан	4600,68	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,2,4-триметилпентан	5496,48
C ₇ H ₁₄ (г.) этилциклопентан	4628,38	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,3,3-триметилпентан	5504,22
C ₇ H ₁₆ (г.) гептан	4853,48	C ₈ H ₁₈ (г.) 2,3,4-триметилпентан	5503,17
C ₇ H ₁₆ (г.) 2,2-диметилпентан	4835,07	C ₈ H ₁₈ (г.) 3-этилгексан	5509,78
C ₇ H ₁₆ (г.) 2,3-диметилпентан	4842,06	C ₉ H ₁₀ (г.) α -метилстирол	5083,77
C ₇ H ₁₆ (г.) 2,4-диметилпентан	4839,21	C ₉ H ₁₀ (г.) <i>цис</i> - β -метилстирол	5092,14
(диизопропилметан)		C ₉ H ₁₀ (г.) <i>транс</i> - β -метилстирол	5087,95
C ₇ H ₁₆ (г.) 3,3-диметилпентан	4839,76	C ₉ H ₁₀ (г.) <i>о</i> -метилстирол	5089,21
C ₇ H ₁₆ (г.) 2-метилгексан (изогептан)	4846,33	C ₉ H ₁₀ (г.) <i>м</i> -метилстирол	5086,28
C ₇ H ₁₆ (г.) 3-метилгексан	4849,00	C ₉ H ₁₀ (г.) <i>п</i> -метилстирол	5085,44
C ₇ H ₁₆ (г.) 2,2,3-триметилбутан	4836,45	C ₉ H ₁₂ (г.) изопропилбензол (кумол)	5260,59
C ₇ H ₁₆ (г.) 3-этилпентан	4851,60	C ₉ H ₁₂ (г.) <i>о</i> -этилтолуол	5257,87
C ₈ H ₈ (г.) стирол	4438,81	C ₉ H ₁₂ (г.) <i>м</i> -этилтолуол	5254,77
(винилбензол, фенилэтилен)		C ₉ H ₁₂ (г.) <i>п</i> -этилтолуол	5253,39
C ₈ H ₁₀ (ж.) <i>о</i> -ксилол	4552,80	C ₉ H ₁₂ (г.) пропилбензол	5264,48
C ₈ H ₁₀ (г.) <i>о</i> -ксилол	4596,29	C ₉ H ₁₂ (г.) 1,2,3-триметилбензол	5247,07
C ₈ H ₁₀ (ж.) <i>м</i> -ксилол	4551,81	(гемеллитол)	
C ₈ H ₁₀ (г.) <i>м</i> -ксилол	4594,53	C ₉ H ₁₂ (г.) 1,2,4-триметилбензол	5242,72
C ₈ H ₁₀ (ж.) <i>п</i> -ксилол	4552,80	(псевдокумол)	
C ₈ H ₁₀ (г.) <i>п</i> -ксилол	4595,25	C ₉ H ₁₂ (г.) 1,3,5-триметилбензол	5240,59
C ₈ H ₁₀ (г.) этилбензол	4615,50	(мезитилен)	
C ₈ H ₁₄ (г.) октин-1	5231,42	C ₉ H ₁₆ (г.) нонин-1	5890,15
C ₈ H ₁₆ (г.) 1,1-диметилциклогексан	5253,81	C ₉ H ₁₈ (г.) бутилциклопентан	5945,88
C ₈ H ₁₆ (г.) <i>цис</i> -1,2-	5262,64	C ₉ H ₁₈ (г.) нонен-1	6010,65
диметилциклогексан		C ₉ H ₁₈ (г.) пропилциклогексан	5920,86
C ₈ H ₁₆ (г.) <i>транс</i> -1,2-	5254,81	C ₉ H ₂₀ (г.) нонан	6170,98
диметилциклогексан		C ₁₀ H ₈ (кр.) нафталин	5156,78
C ₈ H ₁₆ (г.) <i>цис</i> -1,3-	5250,04	C ₁₀ H ₁₄ (г.) бутилбензол	5922,20
диметилциклогексан		C ₁₀ H ₁₈ (ж.) <i>цис</i> -декалин	4403,66
C ₈ H ₁₆ (г.) <i>транс</i> -1,3-	5258,24	(<i>цис</i> -декагидронафталин)	
диметилциклогексан			
C ₁₀ H ₁₈ (ж.) <i>транс</i> -декалин	6273,91	C ₁₅ H ₃₀ (г.) пентадец-1	9963,07
(<i>транс</i> -декагидронафталин)		C ₁₅ H ₃₂ (г.) пентадекан	10123,40
C ₁₀ H ₁₈ (г.) децин-1	6548,88	C ₁₆ H ₂₆ (г.) децилбензол	9874,66
C ₁₀ H ₂₀ (г.) амилциклопентан	6604,61	C ₁₆ H ₃₀ (г.) гексадец-1	10501,76
C ₁₀ H ₂₀ (г.) бутилциклогексан	6580,34	C ₁₆ H ₃₂ (г.) гексадец-1	10621,84
C ₁₀ H ₂₀ (г.) децен-1	6669,38	C ₁₆ H ₃₂ (г.) децилциклогексан	11369,60
C ₁₀ H ₂₂ (г.) декан	6829,71	C ₁₆ H ₃₂ (г.) ундецилциклопентан	10557,07
C ₁₁ H ₁₆ (г.) амилбензол	6580,93	C ₁₆ H ₃₄ (г.) гексадекан	10782,17
C ₁₁ H ₂₀ (г.) ундецин-1	7207,65	C ₁₇ H ₂₈ (г.) ундецилбензол	10533,39
C ₁₁ H ₂₂ (г.) амилциклогексан	7239,07	C ₁₇ H ₃₂ (г.) гептадец-1	11160,07
C ₁₁ H ₂₂ (г.) гексилциклопентан	7263,38	C ₁₇ H ₃₄ (г.) гептадец-1	11280,61
C ₁₁ H ₂₂ (г.) ундецен-1	7328,11	C ₁₇ H ₃₄ (г.) додецилциклопентан	11215,84
C ₁₁ H ₂₄ (г.) ундекан	7488,44	C ₁₇ H ₃₄ (г.) ундецилциклогексан	11191,53
C ₁₂ H ₁₀ (кр.) дифенил	6249,22	C ₁₇ H ₃₆ (г.) гептадекан	11440,90
C ₁₂ H ₁₈ (г.) гексилбензол	7239,70	C ₁₈ H ₃₀ (г.) додецилбензол	11192,12
C ₁₂ H ₂₂ (г.) додецин-1	7866,38	C ₁₈ H ₃₄ (г.) октадец-1	11818,84

Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль	Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль
C ₁₂ H ₂₄ (г.) гексилциклогексан	7897,84	C ₁₈ H ₃₆ (г.) додецилциклогексан	11850,26
C ₁₂ H ₂₄ (г.) гептилциклопентан	7922,11	C ₁₈ H ₃₆ (г.) октадецен-1	11939,34
C ₁₂ H ₂₄ (г.) додецен-1	7986,88	C ₁₈ H ₃₆ (г.) тридецилциклопентан	11874,57
C ₁₂ H ₂₆ (г.) додекан	8147,21	C ₁₈ H ₃₈ (г.) октадекан	12099,63
C ₁₃ H ₁₂ (кр.) дифенилметан	6924,52	C ₁₉ H ₁₆ (кр.) трифенилметан	9994,32
C ₁₃ H ₂₀ (г.) гептилбензол	7898,43	C ₁₉ H ₃₂ (г.) тридецилбензол	11850,89
C ₁₃ H ₂₄ (г.) тридецин-1	8525,11	C ₁₉ H ₃₆ (г.) нонадецин-1	12477,57
C ₁₃ H ₂₆ (г.) гептилциклогексан	8556,57	C ₁₉ H ₃₈ (г.) нонадецен-1	12598,07
C ₁₃ H ₂₆ (г.) октилциклопентан	8580,84	C ₁₉ H ₃₈ (г.) тетрадецилциклопентан	12533,30
C ₁₃ H ₂₆ (г.) тридецен-1	8645,61	C ₁₉ H ₃₈ (г.) тридецилциклогексан	12509,03
C ₁₃ H ₂₈ (г.) тридекан	8805,94	C ₁₉ H ₄₀ (г.) нонадекан	12758,40
C ₁₄ H ₁₀ (кр.) антрацен	7114,47	C ₂₀ H ₃₄ (г.) тетрадецилбензол	12509,62
C ₁₄ H ₁₀ (кр.) фенантрен	7081,42	C ₂₀ H ₃₈ (г.) эйкозин-1	13136,30
C ₁₄ H ₂₂ (г.) октилбензол	8557,16	C ₂₀ H ₄₀ (г.) пентадецилциклопентан	13192,03
C ₁₄ H ₂₆ (г.) тетрадецин-1	9183,84	C ₂₀ H ₄₀ (г.) тетрадецилциклогексан	13167,76
C ₁₄ H ₂₈ (г.) нонилциклопентан	9239,61	C ₂₀ H ₄₀ (г.) эйкозен-1	13256,79
C ₁₄ H ₂₈ (г.) октилциклогексан	9215,30	C ₂₀ H ₄₂ (г.) эйкозан	13417,13
C ₁₄ H ₂₈ (г.) тетрадецен-1	9304,34	C ₂₁ H ₃₆ (г.) пентадецилбензол	13168,35
C ₁₄ H ₃₀ (г.) тетрадекан	9464,67	C ₂₁ H ₄₂ (г.) гексадецилциклопентан	13850,80
C ₁₅ H ₂₄ (г.) нонилбензол	9215,93	C ₂₁ H ₄₂ (г.) пентадецилциклогексан	13826,49
C ₁₅ H ₂₈ (г.) пентадецин-1	9842,61	C ₂₂ H ₃₈ (г.) гексадецилбензол	13827,12
C ₁₅ H ₃₀ (г.) децилциклопентан	9898,34	C ₂₂ H ₄₄ (г.) гексадецилциклогексан	14485,26
C ₁₅ H ₃₀ (г.) нонилциклогексан	9874,07	C ₂₅ H ₂₀ (кр.) тетрафенилметан	12980,44
<i>Кислородсодержащие соединения</i>			
CO (г.) оксид углерода	282,92	C ₃ H ₈ O ₃ (ж.) глицерин	1661,05
CH ₂ O (г.) формальдегид	561,07	C ₄ H ₈ O ₂ (ж.) диоксан-1,4	2316,56
CH ₂ O ₂ (ж.) муравьиная кислота	254,58	C ₄ H ₈ O ₂ (ж.) этилацетат	2246,39
CH ₄ O (ж.) метанол	726,60	C ₄ H ₁₀ O (ж.) бутанол-1	2671,90
C ₂ H ₂ O ₄ (кр.) щавелевая кислота	251,88	C ₄ H ₁₀ O (ж.) <i>трет</i> -бутанол	2632,99
C ₂ H ₄ O (г.) ацетальдегид	1193,07	(триметилкарбинол)	
C ₂ H ₄ O (г.) этиленоксид	1306,05	C ₄ H ₁₀ O (ж.) диэтиловый эфир	2726,71
C ₂ H ₄ O ₂ (ж.) уксусная кислота	874,58	C ₅ H ₁₀ O ₂ (ж.) валериановая кислота	2851,81
C ₂ H ₆ O (ж.) этанол	1370,68	C ₅ H ₁₂ O (ж.) амиловый спирт	3320,84
C ₂ H ₆ O ₂ (ж.) этиленгликоль	1179,47	C ₆ H ₆ O (кр.) фенол	3063,52
C ₃ H ₆ O (ж.) ацетон	1785,73	C ₆ H ₆ O ₂ (кр.) гидрохинон	2860,60
C ₃ H ₈ O (ж.) пропанол-1	2010,41	C ₆ H ₁₂ O (ж.) циклогексанол	3726,69
C ₃ H ₈ O (ж.) пропанол-2	1986,56	C ₆ H ₁₂ O ₆ (кр.) α-глюкоза	2802,04
C ₆ H ₁₂ O ₆ (кр.) β-глюкоза	2808,04	C ₁₀ H ₁₆ O (кр.) камфора	5924,84
C ₇ H ₆ O ₂ (кр.) бензойная кислота	3226,70	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр.) сахароза	5646,73
C ₇ H ₈ O (ж.) бензиловый спирт	3741,75	C ₁₃ H ₁₀ O (кр.) бензофенон	6512,40
(фенилкарбинол)		(дифенилкетон)	
C ₇ H ₁₄ O ₂ (ж.) этилвалериат	4257,22	C ₁₃ H ₁₂ O (кр.) дифенилкарбинол	6758,83
C ₇ H ₁₆ O (ж.) гептанол-1	4622,90	C ₁₆ H ₃₄ O (кр.) цетиловый спирт	10478,83
C ₈ H ₆ O ₄ (тв.) фталевая кислота	3225,86	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (кр.) стеариновая кислота	11274,60
<i>Галогенсодержащие соединения</i>			
CCl ₄ (ж.) тетрахлорметан	269,65*	CH ₃ I (ж.) иодметан	814,62
CHCl ₃ (ж.) хлороформ	428,06**	C ₂ H ₄ Cl ₂ (г.) 1,2-дихлорэтан	1133,86
CH ₂ Cl ₂ (г.) дихлорметан	446,85	C ₂ H ₄ Cl ₂ (ж.) 1,1-дихлорэтан	1117,55
CH ₂ I ₂ (ж.) диiodметан	746,43	C ₂ H ₅ Cl (г.) хлорэтан	1325,07
CH ₃ Cl (ж.) хлорметан	759,94***	C ₆ H ₄ Cl ₂ (ж.) <i>о</i> -дихлорбензол	2810,81
CH ₃ Br (г.) бромметан	769,86	C ₆ H ₅ Cl (ж.) хлорбензол	3110,30***

Серусодержащие соединения

Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль	Вещество	$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль
COS (г.) серооксид углерода	553,12	H ₂ S (г.) сероводород	578,98
CS ₂ (ж.) сероуглерод	1075,29		

Азотсодержащие соединения

CH ₃ O ₂ N (ж.) нитрометан	708,77	C ₃ H ₅ N (ж.) пропионитрил	1909,58
CH ₄ ON ₂ (кр.) карбамид (мочевина)	632,20	C ₃ H ₉ N (г.) триметиламин	2442,92
CH ₅ N (г.) метиламин	1085,08	C ₄ H ₇ N (ж.) бутиронитрил	2566,05
C ₂ H ₃ N (ж.) ацетонитрил	1265,24	C ₅ H ₅ N (ж.) пиридин	2755,16
C ₂ H ₅ O ₂ N (тв.) глицин	981,15	C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (кр.) пикриновая кислота	2560,20
C ₂ H ₇ N (г.) диметиламин	1768,59	C ₆ H ₅ O ₂ N (ж.) нитробензол	3091,20
C ₂ N ₂ (г.) дициан	1087,80	C ₆ H ₅ O ₃ N (кр.) <i>n</i> -нитрофенол	2884,00
C ₃ H ₅ O ₉ N ₃ (ж.) нитроглицерин	1541,40	C ₆ H ₇ N (ж.) анилин	3396,20

Продукты сгорания: * Cl₂ (г.); ** Cl₂ (г.) и HCl (раствор); *** HCl (раствор)

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Эмпирические данные для вычисления термодинамических величин

Твердые и жидкие неорганические вещества: $C_p = \sum C_i n_i$ [Дж/(моль·К)], где C_i – атомная теплоемкость; n_i – число атомов в молекуле. Значения C_i см. в табл. ниже.

Теплоемкость	Элемент										
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	Остальные элементы
C_p , Дж/(моль·К) твердых веществ	7,53	9,62	11,3	11,72	15,9	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01	25,94–26,78
C_p , Дж/(моль·К) жидких веществ	11,72	17,99	–	19,66	–	26,10	24,27	29,29	30,96	29,29	33,47

Газообразные парафины:

$C_p = 16,736 + 5,44n + 0,050nT$ [Дж/(моль·К)] (от 400 до 800 К);

$C_p = 10,711 + 2,134n + (0,0054n^2 + 0,0184n - 0,00272nm + 0,02071m - 0,0238)T$ [Дж/(моль·К)],

где n – число атомов углерода в молекуле ($n \geq 3$); m – число атомов водорода в молекуле.

Сплавы, шлаки, стекла, растворы:

$$c = \frac{g_1 c_1 + g_2 c_2 + \dots}{100} \quad [\text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})],$$

где g_1, g_2 – составные части, вес. %; c_1, c_2 – их удельные теплоемкости.

Примечание. При значительных теплотах смешения (растворения) расчет по вышеприведенной формуле дает повышенные результаты.

Стандартная теплота образования органических соединений в газообразном состоянии

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [\sum (n_i \varepsilon_i)_{\text{исх. в-в}} + \sum s_i Q_i \text{ возг}] - \sum (m_j \varepsilon_j)_{\text{прод.}},$$

где n_i и m_j – число связей данного вида в исходных веществах и в продуктах реакции; ε – энергия разрыва данной связи (см. табл. ниже); s_i – число атомов твердых элементов; $Q_i \text{ возг}$ – теплота возгонки твердых исходных веществ. Формула наиболее точна для алифатических углеводородов и спиртов.

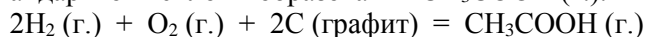
Энергия разрыва связей

Связь	ε , кДж/моль	Связь	ε , кДж/моль
H – H	431,8	C – J	179,9
H – C	358,2	C – S	225,9
H – N (в NH_3)	348,5	C = S (в CS_2)	491,6
H – O	418,4	C – Si	241,0
H – F	560,7	N – N	113,0
H – Cl	427,2	N = N	334,7
H – Br	359,4	N \equiv N	712,1
H – J	295,4	N – O	255,2
H – P	263,6	N = O	451,9
H – S	343,1	N = O (в NO)	625,9
C (графит) \rightarrow C (г.)	523,0	O – N = O*	707,1–778,2
C – C	262,8	N – Cl	160,7
C = C	423,4	O = O	490,4
C \equiv C	536,4	O – Cl	206,3
C – N	223,8	P \equiv P	485,3
C = N	351,5	S – Cl	239,3
C \equiv N (в HCN)	610,9	S = O	385,8
C \equiv N (в нитрилах)	623,4	S – S	429,3
C \equiv N (в изонитрилах)	581,6	S = S	422,6
C – O (в спиртах)	313,8	F – F	154,8
C – O (в эфирах)	313,8	Cl – Cl	239,3
C = O (в HCOH)	602,5	Cl – Br	220,5
C = O (других альдегидах)	627,6	Cl – J	213,4

Связь	ε, кДж/моль	Связь	ε, кДж/моль
C = O (в CO)	937,2	Br – J	179,5
C = O (в CO ₂)	702,9	J – J	149,0
COOH (в HCOOH)*	1456,0	Na – Na	74,5
COOH (в других кислотах)*	1506,2	K – K	49,4
COOC (в формиатах)*	1309,6	Na – Cl	407,9
COOC (в других эфирах)*	1368,2	Na – Br	366,9
C – F	435,1	Si – O	424,7
C – Cl	292,9	B – C	292,9
C – Br	238,5		

* Имеется в виду разрыв всех связей, см. примеры.

Пример 1. Расчет стандартной теплоты образования CH₃COOH (г.).



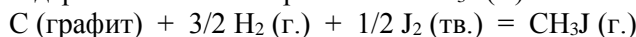
При образовании CH₃COOH (г.) из простых веществ разрываются две связи H-H, одна связь O-O, возгоняются два г-атома C и образуются три связи H-C, связь C-C и группа COOH. Поэтому (см. табл. 61.2)

$$\Delta H_{298}^0 = 2\varepsilon_{\text{H-H}} + \varepsilon_{\text{O-O}} + 2Q_{\text{возг. C}} - 3\varepsilon_{\text{H-C}} - \varepsilon_{\text{C-C}} - \varepsilon_{\text{COOH}} =$$

$$= 2 \cdot 431,8 + 490,4 + 2 \cdot 523,0 - 3 \cdot 358,2 - 262,8 - 1506,2 = -443,6 \text{ кДж/моль}$$

(по литературным данным – 436,4 кДж/моль).

Пример 2. Расчет стандартной теплоты образования CH₃J (г.).



$$\Delta H_{298}^0 = Q_{\text{возг. C}} + 3/2 \varepsilon_{\text{H-H}} + 1/2 Q_{\text{возг. J}_2} + 1/2 \varepsilon_{\text{J-J}} - 3\varepsilon_{\text{H-C}} - \varepsilon_{\text{C-J}} =$$

$$= 523,0 + 1,5 \cdot 431,8 + 0,5 \cdot 62,26 + 0,5 \cdot 149,0 - 3 \cdot 358,2 - 179,9 = 21,83 \text{ кДж/моль}$$

(по литературным данным 20,50 кДж/моль).

Теплота сгорания органических соединений в газообразном состоянии

$$\Delta H_{\text{сгор}} = -(204,2 n + 44,35 m + \sum x) \text{ кДж/моль},$$

где n – число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания вещества; m – число молей образующейся воды; x – поправка (термическая характеристика), постоянная в пределах гомологического ряда (см. табл. ниже).

Численные значения термической характеристики

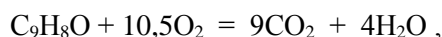
Группы атомов или типы связей		x , кДж/моль
Ординарная связь	C – C	0
Двойная связь	C = C	87,9
Тройная связь	C ≡ C	213,4
Фенильная группа	R – C ₆ H ₅	100,4
Спиртовая группа	R – CH ₂ OH	50,2
Простые эфиры	R – O – R	87,9
Альдегидная группа	R – CHO	75,3
Кетогруппа	R – CO – R	50,2
Кислотная группа		
в одноосновной кислоте	R – COOH	0
в двухосновной кислоте	HOOC – R – COOH	12,6
Алкилциклогексаны	R – C ₆ H ₁₁	0
Алкилциклопентаны	R – C ₅ H ₉	25,1

Пример. Вычисление теплоты сгорания газообразного коричневого альдегида

C₆H₅CH = CHCHO. Термическая характеристика коричневого альдегида складывается из следующих значений:

Фенильная группа	100,4	Альдегидная группа	75,3
Двойная связь	87,9	Итого:	$x = 263,6 \text{ кДж/моль}$

Реакция сгорания:



$n = 21, m = 4.$

$$\Delta H_{\text{сгор}} = -(204,2 \cdot 21 + 44,4 \cdot 4 + 262,6) = -4729,4 \text{ кДж/моль}$$

(по справочным данным, $\Delta H_{\text{сгор}} = -4727,9 \text{ кДж/моль}$).

Теплота испарения неполярных жидкостей при нормальной температуре кипения $T_{\text{ннк}}$

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кин}}} = 36,61 + 19,14 \lg T_{\text{кин}} \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кин}}} \approx 89,12 \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Теплота плавления

Простые вещества: $\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 10,5 \pm 2,1 \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$,

Неорганические вещества: $\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 25,1 \pm 4,2 \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$,

Органические вещества: $\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 54,4 \pm 12,6 \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Стандартная энтропия

Твердые неорганические вещества:

$$S^{\circ}_{298} = A \lg M + B, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где M – относительная молекулярная масса вещества; A и B – константы, характерные для каждого типа соединений. Каждому типу оксидов (ЭО , $\text{Э}_2\text{О}_3$, ЭО_2 и т.п.) отвечают свои значения A и B , которые определяют по известным энтропиям двух веществ данного типа.

Константы A и B , Дж/(моль·К), для некоторых типов соединений
(здесь Э – металл, X – галоген)

Тип соединения	A	B	Тип Соединения	A	B
$\text{Э}_2\text{O}$	87,45	–87,45	ЭX	62,76	–38,07
ЭO	60,67	–70,71	ЭX_2	136,82	–185,35
$\text{Э}_2\text{O}_3$	138,49	–227,61	ЭXO_3	35,98	–68,20
ЭO_2	64,02	–68,62	ЭС	69,87	–73,22
$\text{Э}_2\text{O}_5$	133,05	–209,20	ЭNO_3	90,79	–60,67

Газообразные неорганические вещества:

$$\lg S^{\circ}_{298} = A \lg M + \lg B \quad \text{или} \quad S^{\circ}_{298} = BM^A, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где M – относительная молекулярная масса вещества; A и B – константы, определяемые в основном числом атомов в молекуле.

Зависимость постоянных A и B от числа атомов в молекуле

Молекулы газов	A	B	$\lg B$	Молекулы газов	A	B	$\lg B$
Двухатомные	0,136	124,68	2,096	Пятиатомные	0,213	102,51	2,011
Трехатомные	0,211	101,67	2,007	Шестиатомные	0,294	82,420	1,916
Четырехатомные	0,221	101,25	2,005				

Твердые нормальные парафины:

$$S^{\circ}_{298} = 75,31 + 24,27n, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где n – число атомов углерода в молекуле.

Жидкие парафины (в том числе с разветвленной цепью), циклические и ароматические углеводороды (в том числе с боковыми цепями):

$$S^{\circ}_{298} = 104,60 + 32,22n - 18,83(r - 2) + 81,59p_1 + 110,88p_2, \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где n – число атомов углерода вне кольца; p_1 – число фенильных групп; p_2 – число насыщенных колец (циклопентана или циклогексана); r – число разветвлений на прямой цепи или число углеводородных групп (алифатических, ароматических или циклических), присоединенных к какому-либо углеродному атому алифатической цепи.

Примеры. Трифенилметан: $n = 1$, $r = 3$, $p_1 = 3$; трет-бутилбензол: $n = 4$, $r = 4$, $p_1 = 1$.

Газообразные нормальные парафины:

$$S^{\circ}_{298} = 142,3 + 41,8n, \text{ Дж/}(\text{моль}\cdot\text{К}),$$

где n – число атомов углерода в молекуле.

Жидкие органические вещества:

$$S^{\circ}_{298} = 1,4C_p, \text{ Дж/}(\text{моль}\cdot\text{К}),$$

где C_p – мольная теплоемкость.

Твердые органические вещества:

$$S^{\circ}_{298} = 1,1C_p, \text{ Дж/}(\text{моль}\cdot\text{К}),$$

где C_p – мольная теплоемкость.

Ионы одноатомные в водных растворах:

$$S^{\circ}_{298} = 28,7 \lg A - \frac{1130z}{(r+x)^2} + 155, \text{ Дж/}(\text{моль}\cdot\text{К}),$$

где A – атомная масса; z – заряд иона; r – радиус иона в кристаллическом веществе; x принят равным 2,0 для положительных и 1,0 для отрицательных ионов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Криоскопические постоянные

Криоскопическая константа K (молекулярное понижение температуры замерзания) растворителя представляет собой понижение температуры замерзания, вызываемое растворением 1 моль недиссоциирующего вещества в 1 кг растворителя, при условии образования идеального раствора. Величина K может быть определена экспериментально или вычислена по формуле

$$K = \frac{RT_0^2}{1000 l},$$

где T_0 – температура плавления чистого растворителя, К; l – удельная теплота плавления растворителя, Дж/г.

Неорганические соединения

Вещество	$t_{пл}$, °C	K , К·кг/моль		Вещество	$t_{пл}$, °C	K , К·кг/моль	
		Опытная	Расчетная			Опытная	Расчетная
AlBr ₃	93	26,8	25,4	H ₂ S	–82,9	3,83	–
AsBr ₃	31	18,2	20,6	H ₂ SO ₄	10,5	6,17	6,15
Br ₂	–7,32	8,31	8,64	H ₂ S ₂ O ₇	34,36	10,5	–
Fe(CO) ₅	–21,3	7,6	7,58	NH ₃	–77,7	0,97	0,92
HBr	–86	9,41	–	N ₂ O ₄	–10,95	4,1	–
HCl	–112	4,98	–	POCl ₃	1,3	7,57	–
HF	–83,01	–	1,31	P ₂ O ₃	23,8	11,45	–
HJ	–51	20,26	–	SbCl ₃	73,2	18,4	17,9
H ₂ O	0	1,853	1,859	SbCl ₅	3,0	18,5	–
D ₂ O	3,82	–	2,05	SeOCl ₂	10	26,0	–
H ₂ O ₂	–1,70	2,0	1,97	SnBr ₄	29,45	28,0	–
2H ₃ PO ₄ ·H ₂ O	29	5,5	–				

Органические соединения

Вещество	Формула	$t_{пл}$, °C	K , К·кг/моль	
			Опытная	Расчетная
Азобензол	C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅	69	8,35	8,33
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂	–5,96	5,87	6,76
Антрахинон	C ₆ H ₄ (CO) ₂ C ₆ H ₄	277	14,8	–
Антрацен	C ₆ H ₄ (CH) ₂ C ₆ H ₄	213	11,65	–
Ацетамид	CH ₃ CONH ₂	82	3,63	–
Ацетанилид	CH ₃ CONHC ₆ H ₅	116	6,932	–
Ацетофенон	CH ₃ COC ₆ H ₅	19,5	5,65	–
Бензанилид	C ₆ H ₅ CONHC ₆ H ₅	161	9,65	–
Бензил	(C ₆ H ₅ CO) ₂	94	10,5	–
Бензойная кислота	C ₆ H ₅ COOH	122,05	8,788	–
Бензол	C ₆ H ₆	5,449–5,455	5,065–5,075	5,069
Бензофенон	(C ₆ H ₅) ₂ CO	48,1	9,8	8,8
Борнеол	C ₁₀ H ₁₇ OH	204	35,8	–
Борниламмин	C ₁₀ H ₁₇ NH ₂	164	40,6	–
Борнилен	C ₁₀ H ₁₆	113	33,5	–
Бромистый борнил	C ₁₀ H ₁₇ Br	90	67,4	–
Бромистый изоборнил	C ₁₀ H ₁₇ Br	136,3	58,75	–
<i>d</i> -Бромкамфора	C ₁₀ H ₁₅ OBr	75	11,87	–
β -Бромнафталин	C ₁₀ H ₇ Br	59	12,4	–
<i>o</i> -Бромнитробензол	BrC ₆ H ₄ NO ₂	36,5	9,10	–
<i>m</i> -Бромнитробензол	BrC ₆ H ₄ NO ₂	54	8,75	–
<i>n</i> -Бромнитробензол	BrC ₆ H ₄ NO ₂	124	11,53	–
Бромформ	CHBr ₃	7,8	14,4	–
<i>n</i> -Бромтолуол	CH ₃ C ₆ H ₄ Br	26,9	8,21	8,87
<i>n</i> -Бромфенол	BrC ₆ H ₄ OH	63	11,2	12,9
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	(CH ₃) ₃ COH	25,4	8,30	8,27
Гексахлорбензол	C ₆ Cl ₆	227	20,75	–
Дибензил	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂	52	7,23	–
Дибензиловый эфир	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ O	3,60	6,27	–

Вещество	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$K, \text{К}\cdot\text{кг/моль}$	
			опытная	расчетная
<i>n</i> -Дибромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	87	12,4	12,5
1,2-Дибромбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	9,975	12,5	12,2
<i>m</i> -Динитробензол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	91	10,6	—
2,4-Динитротолуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	70	8,9	—
Диоксан-1,4	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 	11,67–13,0	4,63–4,80	4,64–4,71
Дифенил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	70,2	8,0	8,2
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	50,2	8,6	8,7
Дифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	26,3	6,72	—
<i>n</i> -Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	52,7	7,48	7,05
Дициклогексил	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	2,75	14,5	—
Диэтиловый эфир	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	–117	1,79	—
Дотриаконтан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$	70	5,50–5,51	—
<i>d</i> -Изоборнеол	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$	212	46,6	—
Изокамфан	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	65	44,5	—
Инден	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ 	–1,76	7,28	7,35
Иодистый метилен	CH_2J_2	5,70	14,4	—
β -Иоднафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J}$	54	15,0	—
<i>n</i> -Иодтолуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$	34	11,3	—
Камфан	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	154	29,5	—
Камфен	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	49,0–51,3	31,1–33	38,5–39,1
Камфора	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	178,0–178,7	39,6–40,0	—
Каприновая кислота	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	27	4,7	7,9
<i>o</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	30,5	5,62	6,06
<i>m</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	35,9	7,7	7,2
Кроновая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	72	6,5	9,3
Лауриновая кислота	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	43,4	4,4	4,6
Ментол	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$	42	12,4	10,4
Мочевина	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	132,1	21,5	—
Муравьиная кислота	HCOOH	8,0	2,77	2,73
Нафталин	C_{10}H_8	80,1	6,899	6,98
α -Нафтиламин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	47,1	7,9	8,0
β -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	121	11,25	—
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5,82	8,1	6,9
α -Нитронафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	61	9,1	8,76
<i>o</i> -Нитротолуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	–4,14	7,18	—
<i>m</i> -Нитротолуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	16,1	6,78	—
<i>n</i> -Нитротолуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	52	7,8	—
<i>o</i> -Нитрофенол	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	44,3	7,44	7,47
Пальмитиновая кислота	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	61,2	4,3	4,41
Паральдегид	$(\text{CH}_3\text{CHO})_3$	12,6	7,05	6,48
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	–40	4,97	—
Пирокатехин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	104	7,13	—
Резорцин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110	6,5	—
Стеариновая кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	64	4,5	4,7
Стильбен	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	118	8,38	—
Тетрабромэтан	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	0,13	21,7	—
Тимол	$\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$	48,2	8,0	7,5
<i>n</i> -Толуидин	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	42,1	5,3	5,1
2,4,6-Трибромфенол	$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	95	20,4	—
2,4,6-Тринитротолуол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	82	11,5	—
Трифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	93	12,45	—

Вещество	Формула	$t_{пл}$, °C	K , К·кг/моль	
			Опытная	Расчетная
Трифенилфосфат	$(C_6H_5)_3PO_4$	48,25	11,9	11,68
2,4,6-Трихлорбензол	$C_6H_3Cl_3$	63,5	8,7	—
Трихлоруксусная кислота	CCl_3COOH	57	12,2	—
Уксусная кислота	CH_3COOH	16,65	3,9	3,57
Уретан	$NH_2COOC_2H_5$	48,7	5,14	5,04
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	96,25	12,0	—
Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2$	19,35	5,86	—
Фенилуксусная кислота	$C_6H_5CH_2COOH$	79	9,0	8,2
Фенол	C_6H_5OH	40	7,27	7,81
Формаид	$HCONH_2$	1,56	3,2	—
Хлористый борнил	$C_{10}H_{17}Cl$	131	46,5	—
β -Хлорнафталин	$C_{10}H_7Cl$	54	9,76	—
<i>o</i> -Хлорнитробензол	$ClC_6H_4NO_2$	32,5	7,50	—
<i>m</i> -Хлорнитробензол	$ClC_6H_4NO_2$	44,4	6,07	6,81
<i>n</i> -Хлорнитробензол	$ClC_6H_4NO_2$	83	10,9	11,77
Хлороформ	$CHCl_3$	-63,2	4,90	—
<i>n</i> -Хлортолуол	$CH_3C_6H_4Cl$	7,0	5,6	—
Хлоруксусная кислота	$CH_2ClCOOH$	61,2	5,24	5,38
<i>o</i> -Хлорфенол	ClC_6H_4OH	7,0	7,72	—
<i>m</i> -Хлорфенол	ClC_6H_4OH	28,5	8,30	—
<i>n</i> -Хлорфенол	ClC_6H_4OH	37	8,58	—
Цетиловый спирт	$C_{16}H_{33}OH$	46,9	6,0	—
Циклогексан	C_6H_{12}	6,2	20,2	—
Циклогексано́л	$C_6H_{11}OH$	22,45	38,28	39,6
Четыреххлористый углерод	CCl_4	-24,7	29,8	—
Элаидиновая кислота	$C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOH$	47	3,9	—
N-Этилацетанилид	$C_6H_5N(C_2H_5)COCH_3$	52	8,58	8,7
Янтарный ангидрид	$(CH_2CO)_2O$	118,6	6,3	—

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

Эбуллиоскопические постоянные

Эбуллиоскопическая константа E (молекулярное повышение температуры кипения) растворителя представляет собой повышение температуры кипения, вызываемое растворением 1 моля недиссоциирующего вещества в 1 кг растворителя, при условии образования идеального раствора. Величина E может быть определена экспериментально или вычислена по формуле

$$E = \frac{RT_0^2}{1000 l},$$

где T_0 – температура кипения чистого растворителя, К; l – удельная теплота испарения растворителя, Дж/г.

Неорганические соединения

Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{К}\cdot\text{кг/моль}$		Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{К}\cdot\text{кг/моль}$	
		Опытная	Расчетная			Опытная	Расчетная
AsCl ₃	130	7,1	–	Hg	357	11,4	11,6
Br ₂	63	5,2	5,1	J ₂	184	10,5	9,9
Cl ₂	–33,6	1,73	1,84	NH ₃	–33,46	0,34	0,33
CrO ₂ Cl ₂	118	5,5	–	N ₂ O ₄	22	1,37	1,85
HBr	–68,7	1,50	1,61	PCl ₃	76	5,0	4,71
HCl	–82,9	0,64	0,68	S ₂ Cl ₂	138	5,02	–
HF	19,54	1,9	–	SO ₂	–10	1,45	1,44
HJ	–35,7	2,83	2,89	SO ₃	46	1,34	1,36
H ₂ O	100,0	0,51–0,52	0,513	SO ₂ Cl ₂	69,5	4,55	4,45
H ₂ S	–60,2	0,63	0,66	SnCl ₄	114	10,2	9,73
H ₂ SO ₄	331,7	5,33	5,95	TiCl ₄	135,8	6,6	–

Органические соединения

Вещество	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{К}\cdot\text{кг/моль}$	
			Опытная	Расчетная
<i>трет</i> -Амиловый спирт	(CH ₃) ₂ COHC ₂ H ₅	102	2,26	2,63
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂	184,3	3,69	3,65
Ацетон	CH ₃ COCH ₃	56,00	1,48	1,762
Ацетонитрил	CH ₃ CN	81,3	1,3	1,4
Бензил	(C ₆ H ₅ CO) ₂	347	10,3	–
Бензол	C ₆ H ₆	80,2	2,57	2,61
Бензонитрил	C ₆ H ₅ CN	191	3,65	4,88
Бромистый этил	C ₂ H ₅ Br	37,7	2,53	3,11
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	(CH ₃) ₃ COH	82,5	1,77	1,93
Гексан	C ₆ H ₁₄	68,7	2,78	2,94
Гептан	C ₇ H ₁₆	98,4	4,225	3,59
Декагидронафталин	C ₁₀ H ₁₈	191,7	5,76	6,04
1,2-Дибромэтан	BrCH ₂ CH ₂ Br	130	6,43	7,37
Диметилсульфид	(CH ₃) ₂ S	37,5	1,85	–
Диоксан-1,4	OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	100,3–101,3	3,13–3,27	3,21–3,23
Дифенил	(C ₆ H ₅) ₂	254,9	7,06	–
1,1-Дихлорэтан	CH ₃ CHCl ₂	57	3,20	3,23
1,2-Дихлорэтан	ClCH ₂ CH ₂ Cl	82,3	3,12	2,94
1,2-Дихлорэтилен	CHCl=CHCl	60	3,44	2,94
Диэтиловый эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	34,6	2,02	–
Диэтилсульфид	(C ₂ H ₅) ₂ S	91	3,23	–
Изоамилацетат	CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	142	4,83	4,96
Изоамиловый спирт	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	131,5	2,58	2,60
Изобутиловый спирт	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	104,6	1,94	2,05
Иодистый метил	CH ₃ I	41,3	4,19	4,26
Иодистый этил	C ₂ H ₅ I	72,2	5,01	4,97
Камфора	C ₁₀ H ₁₆ O	204	6,09	–
Масляная кислота	C ₃ H ₇ COOH	163,2	3,94	3,32
Ментол	C ₁₀ H ₁₉ OH	212	6,15	–

Вещество	Формула	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{К}\cdot\text{кг/моль}$	
			Опытная	Расчетная
Ментон	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	206	6,18	–
Метилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	56,5	2,06	2,20
Метиловый спирт	CH_3OH	67	0,84	0,86
Метилпропилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	102	3,14	–
Метилроданид	CH_3SCN	130,5	2,64	–
Метилформиат	HCOOCH_3	32,3	1,505	1,58
Муравьиная кислота	HCOOH	101	2,4	2,25
Нафталин	C_{10}H_8	218	5,80	–
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	210,9	5,27	–
Нитрометан	CH_3NO_2	102	1,86	2,07
Нитроэтан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	114	2,60	3,23
Пиперидин	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	105	2,84	3,19
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	115,8	2,687	2,888
Пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,3	1,73	1,68
Пропионитрил	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	97	1,87	2,02
Пропионовая кислота	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	139,6	3,51	3,70
Сероуглерод	CS_2	46,3	2,29	2,34
Тетрагидронафталин (тетралин)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	207,3	5,58	5,78
Тетрахлорэтилен	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	121,9	5,5	6,19
Тимол	$\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$	236	6,82	–
<i>n</i> -Толуидин	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	198	4,14	–
2,2,4-Триметилпентан	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	99,3	5,038	–
Трихлорэтилен	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	87,5	4,43	4,51
Уксусная кислота	CH_3COOH	118,5	3,07	3,14
Уксусный ангидрид	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	136,4	3,53	3,60
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	182,1	3,60	–
Фосген	COCl_2	8,2	2,9	–
Хинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	232	5,33	–
Хлоральгидрат	$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$	97,5	2,28	2,06
Хлористый этил	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12,5	1,95	–
Хлороформ	CHCl_3	61,12	3,802	3,760
Циклогексан	C_6H_{12}	81,5	2,75	2,86
Цимол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	173	5,34	5,84
Четыреххлористый углерод	CCl_4	76,7	5,3	5,24
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	76,00	2,83	2,76
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	77,4	1,04	1,208
Этилформиат	HCOOC_2H_5	53,8	2,18	2,15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учеб. для хим. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1999. 527 с.
2. Полторак О.М. Лекции по химической термодинамике: общая и статистическая термодинамика: учеб. пособие. М.: Ленанд, 2021. 264 с.
3. Еремин В.В., Успенская И.А., Каргов С.И. Основы физической химии. М.: Лаборатория знаний, 2021. 620 с.
4. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. Задачи по физической химии. М.: Экзамен, 2003. 320 с.
5. Задачи по химической термодинамике / В.С. Музыкантов, Н.М. Бажин, В.Н. Пармон, Н.Н. Булгаков, В.А. Иванченко. М.: Химия, 2004. 120 с.
6. Семиохин И.А. Сборник задач по химической термодинамике. М.: Изд-во МГУ, 2007. 143 с.
7. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 528 с.
8. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. СПб.: Лань, 2020. 192 с.
9. Хасин А.А. Задачи по химической термодинамике. Новосибирск, 2009. 107 с.
10. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. 186 задач с подробными решениями и 396 задач с ответами. М.: Высшая школа, 2019. 304 с.

Учебное издание

**Плотникова Мария Дмитриевна
Виноградова Марина Анатольевна**

**Физическая химия. Химическая термодинамика.
Вопросы и задачи**

Учебное пособие

Редактор *М. А. Капустина*
Корректор *А. М. Антонова*
Компьютерная верстка: *М. Д. Плотникова*

Объем данных 4,21 Мб
Подписано к использованию 06.07.2022

Размещено в открытом доступе
на сайте www.psu.ru
в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр
Пермского государственного
национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15