Федеральное агентство по образованию

Пензенский государственный педагогический университет им. В.Г. Белинского

КУРСОВАЯ РАБОТА

Химическая термодинамика

Выполнила студентка группы Х-41(2):

Кямякова Галия Ибрагимовна

Пенза 2008 г.

**Содержание**

Введение

Глава 1. Первый закон термодинамики

1.1 Вопросы и задания

1.2 Примеры

1.3 Задачи

Глава 2. Приложение первого закона термодинамики к химии. Термохимия

2.1 Вопросы и задания

2.2 Примеры

2.3 Задачи

Глава 3. Второй закон термодинамики. Энтропия

3.1 Вопросы и задания

3.2 Примеры

3.3 Задачи

Глава 4. Термодинамические потенциалы

4.1 Примеры

4.2 Задачи

Литература

**Введение**

Физическая химия – наука, которая изучает общие закономерности физических процессов и является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств. Наиболее важным и в то же время одним из самых сложных разделов физической химии является химическая термодинамика. В данной курсовой работе приведен перечень вопросов и задач по химической термодинамике. Эти задачи носят комплексный характер и позволяют ученикам подготовиться к химическим олимпиадам. Целью настоящей работы явился подбор заданий по химической термодинамике, адаптация их к требованиям химических олимпиад для школьников, а так же разработка методики их решения с учетом межпредметных связей с математикой и физикой.

Решение задач дает возможность применить теоретические знания на практике, расширить, углубить и систематизировать их, стимулируют мыслительную деятельность учеников, развивают последовательность в действиях, логику.

**Глава 1. Первый закон термодинамики**

* 1. **Вопросы и упражнения**

1. Что такое термодинамика и какие явления она изучает?
2. Приведите несколько формулировок первого закона термодинамики и покажите, что они не противоречат друг другу. Почему первый закон термодинамики называют первым началом?
3. Что такое система? Какие ее виды различают?
4. Дайте определение и приведите примеры термодинамических процессов: изотермического, изобарического, изохорического и адиабатического.
5. Что такое внутренняя энергия системы и из чего она слагается?
6. Дайте определение идеального газа. Что собой представляет внутренняя энергия идеального газа?
7. Почему термодинамика рассматривает не абсолютное значение внутренней энергии, а только ее изменение?
8. Что такое энтальпия и какова ее связь с внутренней энергией? Почему для конденсированных систем разница между энтальпией и внутренней энергией мала, а для систем газообразных значительна?
9. Перечислите способы передачи энергии от одной системы к другой.
10. Что такое теплота и работа?
11. Дайте определение теплоемкости удельной, атомной, молярной (мольной)? Какая связь существует между мольными теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме?
12. Работа определяется двумя величинами: фактором интенсивности и фактором емкости (экстенсивности). Что будут представлять собой эти факторы при совершении механической работы, электрической и работы по расширению газов?
13. Что такое максимальная работа расширения идеального газа? Почему газ, расширяясь в вакууме, работы не совершает?
14. Напишите уравнения, выражающие максимальную работу расширения идеального газа при изотермическом, изобарическом, изохорическом и адиабатическом процессах.
15. Дайте определение обратимым и необратимым термодинамическим процессам. Приведите примеры. Можно ли реальные природные процессы считать полностью обратимыми?

**1.2 Примеры**

*Пример 1-1*

Газ расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3\*103 н/м2, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

*Решение:*

p1 = p2 = 101,3\*103 Па, V1 = 10 л = 1\*10-2 м3 ,

V2 =16 л = 16\*10-3 м3,

Qp = 126 Дж.

Согласно первому закону термодинамики

ΔU = Qp – W.

Работа, совершенная газом при изобарическом расширении, может быть вычислена по уравнению

W= p (V2–V1);

Отсюда

ΔU = Qp - p (V2–V1);

ΔU = 126 - 101,3\*103 (1\* 10-2 – 16\*10-3) = 481,8Дж

Ответ: 481,8Дж

# *Пример 1-2*

Рассчитайте работу изотермического (27°С) расширения 1 моль углекислого газа от 2,24 до 22,4 л.

*Решение:*

n = 1 моль, V1 = 2,24л = 2,24\*10-3 м3 , V2 = 22,4\*10-3 м3 ,

Т = 27°С = 300 K.

Работа изотермического расширения системы может быть вычислена по уравнению:

W = nRT \*2,3 lg(V2 /V1);

W = 1\*8,314\*300\*2,3 lg (22,4\*10-3 / 2,24\*10-3) = 5736,66 Дж

Ответ: 5736,66 Дж

# *Пример 1-3*

При 273 К и 1,0133\*105 Па нагревают 5\*10-3 м3 криптона до873 К при постоянном объеме. Определите конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание.

Решение:

V = 5\*10-3 м3, T1 = 273 К, Т2 = 873 К, р1 = 1,0133\*105 Па.

Теплоту, затраченную на нагревание можно найти по формуле:

Qv = nCv(T2 – T1).

Количество криптона вычисляется из уравнения состояния идеального газа:

pV = nRT; n = p1V/RT1;

n = 1,0133\*105 \* 5\*10-3 /8,314\*273 = 0,223 моль.

Для одноатомных газов Сv = 3/2R ;

Qv = 0,223\*3/2\*8,314(873 – 273) = 1668,620 Дж

Конечное давление при постоянном объеме и известной температуре можно найти по закону Шарля:

p1/T1 = p2/T2;

p2 = p1T2/ T1;

p2 = 1,0133\*105\*873/273 = 3,2403\*105 Па

Ответ: Qv = 1668,620 Дж, p2= 3,2403\*105 Па

*Пример 1-4*

Один моль одноатомного газа, взятого при 25°С и давлении 1,013\*105 Па, адиабатически расширился до 0,05 м3. Каковы будут конечные давление и температура?

*Решение:*

T1 = 25°С = 298 K, P1 = 1,013\*105 Па, V2 = 0,05 м3.

Исходный объем газа (n = 1):

V1 = nRT1/р1 = 1\*8,314\*298/1,013\*105 = 2,445\*10-2 м3.

Конечные давление и температуру можно найти из уравнения адиабаты (γ = Ср/Сv для одноатомных газов близко к 5/3):

р1V15/3 = р2V25/3,

р2 = р1(V1/ V2 )5/3, р2 = 1,013\*105\*(2,445\*10-2/5,000\*10-2)5/3 Па = 0,3\*105 Па

Т1V1γ-1 = Т2V2γ-1, Т2 =Т1 (V1/ V2)γ-1,

Т2 = 298\*(2,445\*10-2/5,000\*10-2)5/3 – 1К = 183 К

Ответ: р2 =0,3\*105 Па, Т2 = 183 К.

**1.3 Задачи**

* 1. Путем нагревания при постоянном давлении в 1,013\*105 Па газу сообщено 2093, 4 Дж теплоты. Определите работу, совершенную газом, и изменение внутренней энергии данного газа, если он при этом расширился от 1 до 2 л.
  2. Один моль дифторметана (идеальный газ), взятый при 0°С и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до утроения объема. Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии в этом процессе, если зависимость теплоемкость дифторметана от температуры имеет вид:

Ср = 20,26 + 7,59\*10-2\*Т(Дж моль-1К-1)

(∆H = 33,7 кДж; ∆U = 29,1 кДж)

* 1. Определите изменение внутренней энергии при изобарическом (1,013\*105 н/м2) испарении 100 г воды при 150°С, если объемом жидкой воды пренебречь. Теплота испарения воды при 150°С равна 2112,66 Дж/г.
  2. Азот (5 моль) при 100°С занимал объем 0,025 м3. При нагревании газа до 200°С было затрачено 14650 Дж. Определите Ср и конечный объем, если давление газа при этом не изменилось.
  3. Определите работу, совершаемую азотом при изотермическом (20°С) расширении его от 0, 015 до 0,1 м3, если начальное давление составляло 3,039\*105 Па. Каково будет конечное давление?

(W = 657 Дж, р2 = 45600 н/м2)

* 1. При 298 К одноатомный газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от 1,5\*103м3 до 10\*103 м3, при этом поглощается 966\*103 Дж теплоты. Рассчитайте число молей газа, участвующего в процессе.(205,51)
  2. Один моль идеального газа, взятого при 25°С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.
  3. Сколько нужно затратить теплоты, чтобы изохорически нагреть 25 г кислорода от 0 до 50°С? (811,85 Дж)
  4. Какое количество теплоты необходимо для изохорического нагревания 50 г углекислого газа в интервале температур от 300 до 400°С, если Cv = 40,2 Дж/моль? (4,56 кДж)
  5. В резервуаре вместимостью 5\*10-2 м3 при 200 К и 0,5\*105 Па содержится азот. Определите теплоту, которую необходимо передать газу, чтобы его давление стало равным 2\*105 Па. Считать азот в указанных условиях идеальным газом. (18,7498 кДж)
  6. Один моль ксенона, находящийся при 25°С и 2 атм, расширяется адиабатически: а) обратно до 1 атм, б) против давления 1 атм. Какой будет конечная температура в каждом случае? ( а)225 К, б)238 К)
  7. Определите работу адиабатического обратимого расширения 3 моль аргона от 0,05 до 0,50 м3. Начальная температура газа 298 К. (8,745\*105Дж)
  8. При 298 К 1\*10-2 кг кислорода сжимается адиабатически от 8\*10-3 до 5\*10-3 м3. Определите конечную температуру, работу процесса сжатия, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии, если Сv = 5/2R. (359, 637 К; -400,37 Дж; 400,34 Дж; 1,335 кДж)
  9. Один моль фтороуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему, при этом температура падает от 298,15 до 248,44К. Чему равно значение СV?(31,6 Дж\*моль-1\*К-1)

**Глава 2. Приложение первого закона термодинамики к химии. Термохимия**

**2.1 Вопросы и задания**

1. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
2. Сформулируйте закон Гесса и следствия, вытекающие из него. Каково значение данного закона?
3. Объясните, почему закон Гесса есть частный случай первого закона термодинамики?
4. Применяя математическое выражение первого закона термодинамики, покажите, что тепловой эффект при постоянном давлении есть изменение энтальпии, а тепловой эффект при постоянном объеме – изменение внутренней энергии химической реакции.
5. Какие химические реакции называются экзотермическими и эндотермическими? Приведите примеры.
6. Почему для конденсированных систем разница между изменением энтропии и изменением внутренней энергии мала, а для газообразных значительна? Напишите уравнение, выражающее связь между тепловым эффектом при постоянном давлении и тепловым эффектом при постоянном объеме.
7. Дайте определение понятиям: «теплота образования», «теплота разложения», «теплота растворения», «теплота сгорания», «теплота нейтрализации».
8. Почему при определении теплот растворения на 1 моль различных растворенных веществ берется различное количество молей растворителя?
9. Сформулируйте закономерности, установленные для теплот образования химических соединений.
10. Чем объяснить постоянство теплот нейтрализации сильной кислоты сильным основанием?
11. Одинаковый ли тепловой эффект будет при: а)нейтрализации серной кислоты едким натром, б) нейтрализации серной кислоты раствором аммиака? Дайте объяснение.
12. Будет ли наблюдаться выделение или поглощение теплоты при сливании разбавленных растворов: а) хлорида калия и бромида натрия, б) хлорида калия и нитрата серебра, в) сульфата натрия и нитрата свинца, г) хлорида кальция и нитрата натрия?
13. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры? Напишите математическое выражение закона Кирхгофа. В каких случаях тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры? Почему?

**2.2 Примеры**

## *Пример 2-1*

Количество теплоты, выделенной при горении в стандартных условиях 2 г водорода в кислороде с образованием жидкой воды, равно 286 кДж. Чему равен тепловой эффект реакции при постоянном объеме?

*Решение:*

Находим количество водорода: n = m/М, n = 2/2 моль = 1 моль

Записываем уравнение реакции:

Н2(г) + 0,5О2(г) = Н2О(ж), ΔН= -286 кДж, Т = 298 К

Тепловой эффект при постоянном объеме характеризуется изменением внутренней энергии (Qv = ΔU). ΔU в данной реакции можно рассчитать следующим образом:

ΔU = ΔН – рΔV = ΔН - ΔnRT,

ΔU = -286\*103 -(-3)\*8,314\*298 Дж = 278567 Дж

Ответ: 278,567\*103 кДж

## *Пример 2-2*

### Рассчитайте энтальпию образования сульфата цинка из простых веществ при Т = 298 К на основании следующих данных:

### ZnS = Zn + S, ΔН10 = 200,5 кДж моль-1,

2ZnS + 3О2 = 2ZnO + 2SO2, ΔН20 = -893,5 кДж моль-1,

2SO2 + О2 = 2SO3, ΔН30 = -198,2 кДж моль-1,

ZnSO4 = ZnO + SO3, ΔН40 = 235,0 кДж моль-1.

*Решение:*

Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими

Множитель

### ZnS = Zn + S, ΔН10=200,5 кДж моль-1 -1

2ZnS+3О2=2ZnO+2SO2, ΔН20=-893,5кДж моль-1 0,5

2SO2 + О2 = 2SO3, ΔН30=-198,2кДж моль-1 0,5

ZnSO4 = ZnO + SO3, ΔН40=235,0кДж моль-1 –1

Zn + S + ZnS + 1,5О2 + SO2 + 0,5О2 + ZnO + SO3 = ZnS + ZnO + + SO2 + SO3 + ZnSO4 ⇒ Zn + S + 2О2 = ZnSO4

ΔНf0(ZnSO4) = -1ΔН10 + 0,5ΔН20 + 0,5ΔН30 - 1ΔН40,

ΔНf0(ZnSO4)=-200,5+0,5(-893,5)+0,5(-198,2)–235,0 =

= 981,35кДж моль-1

Ответ: 981,35 кДж моль-1

*Пример 2-3*

Пользуясь справочными данными, рассчитайте энтальпию реакции:

3Сu(ТВ)+8H(NO3)2(aq)=3Сu(NO3)2(aq)+2NO(г)+4H2O(ж) при 298 К.

*Решение:*

Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид:

3Cu(ТВ)+8H+(aq)+2NO3ˉ(aq)=3Сu2+(aq)+2NO(г)+4Н2О(ж),

по закону Гесса, энтальпия реакции равна:

ΔrН0=4ΔfН0(Н2О(ж))+2ΔfН0(NO(г))+3ΔfН0(Сu2+(aq))-2ΔfН0(NO3ˉ(aq))

(энтальпии образования меди и иона Н+ равны, по определению, нулю).

Подставляя значения энтальпии образования из справочника находим:

ΔrН0=(4(-285,8)+2·90,25+3·64,77–2(-205,0))кДж=-358,4кДж,

(в расчете на три моля меди).

Ответ: -358,4 кДж

*Пример 2-4*

Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К:

ΔfH°(СН4) = -17,9 ккал/моль,

ΔfH°(СО2) = -94,1 ккал/моль,

ΔfH°(Н2О) = -57,8 ккал/моль.

Теплоемкости газов (в кал\*моль-1\*К-1) в интервале от 298 до 1000 К равны:

Ср(СН4)= 3,422 + 0,0178\*Т, Ср(О2) = 6,095 + 0,0033\*Т,

Ср(СО2) = 6,369 +0,0102\*Т, Ср(Н2О(г)) =7,188 +0,0024\*Т

*Решение:*

Энтальпия реакции сгорания метана СН4(г) + 2О2(г) = СО2(г) + Н2О(г) при 298 К равна:

ΔrH°298 = -94,1 + 2(-57,8) – (-17,9) = -191,8 ккал/моль.

Найдем разность теплоемкостей как функцию температуры:

ΔСр = Ср(СО2) + 2 Ср(Н2О(г)) - Ср(СН4) - 2Ср(О2),

ΔСр = 5,16 – 0,0094Т (кал\*моль-1\*К-1).

Энтальпию реакции при 1000 К рассчитаем по уравнению Кирхгофа:

ΔrH°1000 = ΔrH°298 + ,



ΔrH°1000=(-191800+5,16(1000–298)–0,0094(10002–

- 2982)/2) кал\*моль-1 = -192500 кал\*моль-1.

Ответ: -192500 кал\*моль-1.

**2.3 Задачи**

* 1. Определите тепловой эффект реакции:

Al2Oкорунд + 3SO3 = Al2(SO4)3 кр +ΔUΧ, если реакция протекает при 298 К в автоклаве при постоянном объеме, а тепловой эффект реакции при р = const равен –573,4 кДж. (-566,0\*103кДж)

* 1. Стандартная энтальпия реакции:

СаСО3(тв) = СаО(тв) + СО2(г),

протекающей в открытом сосуде при температуре 1000 К, равна 169 кДж моль-1. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде? (160,7 кДж\*моль-1)

### Рассчитайте энтальпию образования N2О5(г) при

### Т = 298 К на основании следующих данных:

### 2 NО(г) + О2(г) = 2NО2(г), ΔН10 = -114,2 кДж моль-1,

### 4NО2(г) + О2(г) = 2N2О5(г), ΔН20 = -110,2 кДж моль-1,

### N2(г)+ О2(г) = 2NО(г), ΔН30 = 182,6 кДж моль-1.

(13,3 кДж\*моль-1)

### Реакция горения ацетилена при стандартных условиях выражается уравнением:

### С2Н2+2,5О2=2СО2+Н2Ож –1300кДж.

### Определите теплоту образования ацетилена при постоянном давлении (226,5 кДж).

* 1. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны -285,8 и -241,8 кДж моль-1 соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре. (44,0 кДж моль-1)
  2. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции:

CаSO4(ТВ) + Na2CO3(aq) = CaCO3(ТВ) + Na2CO3(aq) при 298 К, если ΔfН0298 (CаSO4(ТВ)) = -1434 кДж моль-1(-5,0 кДж моль-1)

* 1. Известны тепловые эффекты следующих реакций:

СН3СООC2Н5(ж)+ОН¯(aq)=СН3СОО¯(aq)+C2Н5ОН(ж),ΔrН0298=-54,7кДжмоль-1;

Н3СООН(ж)+ОН¯(aq)=СН3СОО¯(aq)+Н2О(ж);ΔrН0298=-57,3кДжмоль-1;

СН3СООC2Н5(ж)+2Н2(г)=2C2Н5ОН(ж),

ΔrН0298=-76,4кДжмоль-1.

Рассчитайте тепловой эффект реакции:

C2Н5ОН(ж) + О2(г) = СН3СООН(ж) + Н2О(ж), если энтальпия образования жидкой воды равна -285,8 кДж моль-1.(-492,6 кДж моль-1)

* 1. На сколько градусов повысится температура при растворении 0,5 моль серной кислоты в 400 г воды, если теплота растворения серной кислоты равна -74,94 кДж, а удельная теплоемкость раствора равна 3,77 Дж/г·град? (22,14°С)

Тепловой эффект растворения безводного сульфата лития равен –26,71 кДж моль-1. Тепловой эффект растворения кристаллогидрата Li2SO4\*H2O равен –14,31 кДж моль-1 при

298 К. Вычислите тепловой эффект образования Li2SO4\*H2O из безводной соли и воды. Определите процентное содержание воды в частично выветренном кристаллогидрате сульфата лития, если тепловой эффект растворения 1 кг этой соли равен –0,146\*103 кДж. (-12,40 кДж·моль-1)

Рассчитайте изменение энтальпии при нагревании 2 кг

α-SiO2 от 298 до 800 К, если зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением:

С0р = 46,94 +34,31\*10-3Т – 11,3\*105 /Т2.

(1,0212·106 Дж)

Зависимость теплового эффекта реакции Н2(г) + ½ О2(г) = Н2О(г) от температуры выражается уравнением:

ΔrH°Т (Дж/моль) = -237,65\*103 – 13,01Т + 2,88\*10-3Т2 –1,71. Рассчитайте изменение теплоемкости ΔСр ΔСV для этой реакции при 800 К. (ΔСр = -8,14 Дж моль-1К-1, ΔСV = -3,98 Дж моль-1К-1)

Определите тепловой эффект химической реакции СН3ОН(г) + 3/2О2 = СО2 + 2Н2О(г) при 500 К и стандартном давлении. При расчете воспользуйтесь средними теплоемкостями веществ в интервале температур от 298 до 500 К. (-673,29 кДж)

Стандартная энтальпия образования формальдегида при 25°С равна –108,6 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования формальдегида при 150°С, если известны теплоемкости: (-110,7 кДж моль-1)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | С(графит) | Н2(г) | N2(г) | С2Н5N(г) |
| Ср,Дж\*моль-1\*К-1 | 8,53 | 28,82 | 29,13 | 53,10 |

**Глава3. Второй закон термодинамики**

**3.1 Вопросы и упражнения**

1. Приведите несколько формулировок второго закона термодинамики и напишите его математическое выражение.
2. Что такое к.п.д.? Почему его значение всегда меньше единицы?
3. В чем состоит значение второго закона термодинамики для физической химии и химической технологии?
4. В отличие от первого закона термодинамики второй закон носит статистический (вероятностный) характер. Что это означает?
5. Что такое свободная и связанная энергия?
6. Что такое энтропия?
7. Как будет изменятся энтропия воды при ее переходе из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное?
8. Почему энтропия системы всегда больше нуля?
9. Напишите уравнение изменения энтропии для изотермических обратимых неизолированных, обратимых изолированных и изолированных необратимых процессов.
10. В чем состоит физический смысл изобарно-изотермического и изохорно-изотермического потенциалов? Напишите уравнения, показывающие связь между термодинамическими потенциалами и другими термодинамическими функциями.
11. Что показывает знак и величина изобарно-изотермического потенциала? Определите, какие из нижеприведенных реакций будут протекать в прямом, а какие – в обратном направлении. Какая из этих реакций будет ближе всего к равновесию в момент смешения эквимолярных количеств всех веществ, участвующих в реакции, а какая – дальше всего? Все вещества газообразные, температура и давление постоянны.

|  |  |
| --- | --- |
| Реакция | Изобарно-изотермический потенциал (дж/моль) |
| 1. SO2 + ½ O2 = SO3 2. 2HCl = H2 + Cl2 3. CO + H2O = CO2 + H2 4. 2H2 + O2 = 2H2O | - 69 920  +190 500  - 28 889  - 457 617 |

**3.2 Примеры**

*Пример 3-1*

Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,4 моль хлорида натрия от 20 до 850°С. Мольная теплоемкость хлорида натрия равна:

Ср(NaCl(тв)) = 45,94 +16,32\*10-3Т Дж\*К-1\*моль-1,

Ср(NaCl(ж)) = 66,53 Дж\*К-1\*моль-1. Температура плавления хлорида натрия 800°С, теплота плавления 31,0 кДж\*моль-1.

*Решение:*

Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих:

1. нагревание твердого хлорида натрия от 20 до 800°С,
2. плавление,
3. нагревание жидкого хлорида натрия от 800 до 850°С.

ΔS1  =



ΔS2 =



ΔS3 =



ΔS = ΔS1 + ΔS2 + ΔS3, ΔS = (28,94 + 11,6 + 1,21) Дж\*К-1 = 41,75 Дж\*К-1

Ответ: 41,75 Дж\*К-1

*Пример 3-2*

Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются от объема V1 до объема V2:

А) обратимо,

Б) против внешнего давления р.

*Решение:*

А) изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

ΔSr = Qобр/T = nRlnV2/V1.

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

ΔSокр = -ΔSr = -n RlnV2/V1.

Б) Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело – энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

ΔSокр = Qокр/T = - W/Т = р(V1 – V2)/Т.

В этом выводе использован тот факт, что ΔU = 0 (т.к.температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного давления, равна:

W = р(V2 – V1),

а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком. Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

ΔS= n RlnV2/V2 + р(V1 – V2)/Т > 0

как и полагается для необратимого процесса.

*Пример 3-3*

Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при -105°С. Теплота плавления твердого метанола при -98°С равна 3160 Дж\*моль-1. Теплоемкость твердого и жидкого метанола равны 55,6 и 81,6 Дж\*К-1\*моль-1, соответственно.

*Решение:*

Необратимый процесс кристаллизации метанола при температуре -105°С можно представить в виде последовательных обратимых процессов:

А) нагревание метанола от –105°С до температуры кристаллизации (-98°С),

Б) кристаллизация метанола при -98°С,

В) охлаждение метанола от -98°С до -105°С:

175 К ж 2 тв

1 3

168 К ж ? тв

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

ΔS1 = nCр(Ж)lnT2/Т1, где n = m/М,

ΔS1 = (1000/32)81,6\*ln175/168 Дж\*К-1 = 104,10 Дж\*К-1,

ΔS3 = (m/М)Cр(тв)lnT2/Т1,

ΔS3 = (1000/32)55,6 ln168/175 Дж\*К-1 = -70,93 Дж\*К-1.

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода, учитывая, что теплота при кристаллизации выделяется:

ΔS2 = ΔкрН/Ткр,

ΔS2 = -(1000/32)3160/175 Дж\*К-1 = -564,29 Дж\*К-1.

Общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

ΔS= ΔS1 +ΔS2 + ΔS3, ΔS= (104,10 - 564,29 – 70,93) Дж\*К-1 =

= -531,12 Дж\*К-1.

Ответ: -531,12 Дж\*К-1.

# *Пример 3-4*

Рассчитайте изменение энтропии при смешении моля водорода с 1 моль азота при давлении 1,013\*105 Па и постоянной температуре.

*Решение:*

При смешении газы будут диффундировать друг в друга. При данных условиях газы можно принять за идеальные. Поэтому общее изменение энтропии при смешении газов будет равно сумме изменений энтропий каждого газа при его расширении до объема смеси. Т.к. процесс изотермический, то для каждого газа:

ΔS= nR\*lnV2/V1. V = nRT/р, VH2 = VN2 ⇒

ΔSN2 = ΔSH2 = nR\*ln2 = 1\*8,314\*ln2 Дж/К= 5,763 Дж/К

ΔS = ΔSH2 + SN2, ΔS = (5,763 + 5,763) Дж/К = 11,526 Дж/К.

Ответ: 11,526 Дж/К.

**3.3 Задачи**

3-1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200°С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна: Ср(S(тв)) = 23,64 Дж\*К-1\*моль-1, Ср(S(ж)) = (35,73 + 1,17\*10-3Т) Дж\*К-1\*моль-1. Температура плавления моноклинной серы 119°С, удельная теплота плавления 45,2 Дж\*г-1. (11,88 Дж\*К-1)

3-2. Один килограмм воды, взятой при 0°С, переведен в состояние перегретого пара с температурой 200°С и давлении 1,013\*105Па. Вычислите изменение энтропии этого перехода, если удельная теплота испарения воды при 100°С равна 2257 Дж/г, удельная теплоемкость водяного пара при давлении в 1,013\*105Па равна 1,968 Дж\*К-1\*моль-1. (7824,8 Дж)

3-3. Под давлением 19,6\*104 Па нагревают 2\*10-3 м3 аргона до тех пор, пока объем его не увеличится до 12\*10-3 м3. Каково изменение энтропии, если начальная температура 373 К. (2,44 Дж\*К-1\*моль-1)

3-4. Вычислите изменение энтропии при нагревании 16 кг О2 от 273 до 373 К при постоянном объеме. Считайте кислород идеальным газом.(3242,46 Дж\*К-1)

3-5. 3,00 моль газообразного СО2 расширяются изотермически (в тепловом контакте с окружающей средой, имеющей температуру 15,0°С) против постоянного внешнего давления 1,00 бар. Начальный и конечный объемы газа равны 10,0 л и 30,0 л, соответственно. Рассчитайте изменение энтропии:

а) системы, считая СО2 идеальным газом,

б) окружающей среды,

в) Вселенной.

(ΔSсист=27,4Дж\*К-1,ΔSокр= -6,94Дж\*К-1,ΔSвсел=20,46Дж\*К-1)

3-6. Найдите изменение энтропии газа газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от давления р1 до давления р2: а) обратимо; б) против внешнего давления р < р2.

(а) ΔSгаз = nRln(p1/p2), ΔSокр = -nRln(p1/p2),

б) ΔSгаз = nRln(p1/p2), ΔSокр = nRр(1/p1 - 1/p2))

3-7. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при -5°С. Теплота плавления льда при 0°С равна 6008 Дж\*моль-1. Теплоемкость льда и воды равны 34,7 и 75,3 Дж\*К-1\*моль-1, соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс самопроизвольный. (-1181Дж/К)

3-8. Вычислите изменение энтропии в процессе затвердения 1 моль переохлажденного бензола при 268 К, если при 278 К ΔНпл (бензола)=9956Дж\*моль-1,Ср бензола(ж)=127,3Дж\*К-1\*моль-1,

Ср бензола(тв) = 123,6 Дж\*К-1\*моль-1, Р = cоnst = 1,01\*105 Па. (35,61 Дж\*К-1\*моль-1)

3-9. Определите изменение энтропии, если 100\*10-3 кг воды, взятой при 273 К, превращается в пар при390 К. Удельная теплота испарения воды при 373 К равна 2263,8\*10-3 Дж\*кг-1; удельная теплоемкость жидкой воды 4,2 Дж\*кг-1\*К-1; удельная теплоемкость пара при постоянном давлении 2,0\*10-3 Дж\*кг-1\*К-1.(142 Дж\*К-1\*моль-1)

3-10. Азот (0,001 м3) смешан с 0,002 м3 кислорода при 27°С и давлении 1,013\*105 Па. Найти общее изменение энтропии системы. (0,645 Дж)

3-11. В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находятся 1 моль азота и 2 моль кислорода. Перегородку вынимают, газы смешиваются. Рассчитайте общее изменение энтропии, если исходные температуры и давления одинаковы, а объемы различны; VN2 = 1 л, VO2 = 2 л. Конечное давление смеси равно исходному давлению газа. (15,876 Дж\*К-1\*моль-1)

3-12. В двух сосудах одинаковой емкости находится: в первом 2,8 г азота, во втором 4 г аргона. Определите изменение энтропии при диффузии, возникающей в результате соединения сосудов с газами. Температура и давление постоянны. (1,15 Дж)

3-13. Смешали 1 моль аргона, взятого при TAr = 293 К, с 2 моль азота, взятого при ТN2 = 323 К. Исходные давления компонентов и конечное давление смеси одинаковы. Вычислите температурную составляющую энтропии смешения. Теплоемкость аргона равна 20,8 Дж\*К-1\*моль-1 и азота 29,4 Дж\*К-1\*моль-1. (0,033 Дж\*К-1\*моль-1)

**Глава 4. Термодинамические потенциалы**

**4.1 Примеры**

*Пример 4-1*

Два моля гелия (идеальный газ, мольная теплоемкость

Ср = 5/2R) нагревают от 100 до 200°С при р = 1 атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение энтропии гелия,

S°373 = 131,7 Дж\*К-1\*моль-1. Можно ли считать этот процесс самопроизвольным?

*Решение:*

Изменение энергии Гиббса при нагревании от 373 до 473 К можно найти, проинтегрировав частную производную по температуре:



Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной теплоемкостью:



Интегрирование этого выражения от 373 К до Т дает:



Подставляя это выражение в интеграл от энтропии, находим:



Процесс нагревания не обязан быть самопроизвольный, т.к. уменьшение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания процесса только при Т = const и р = const.

Ответ: -26850 Дж.

*Пример 4-2*

Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции:

СО + 1/2О2 = СО2

при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Необходимые данные возьмите из справочника.

*Решение:*

Термодинамические данные при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар сведем в таблицу:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Энтальпия образования ΔfН°298 , кДж\*моль-1 | Энтропия S°298 , Дж\*К-1\*моль-1 | Теплоемкость Ср, Дж\*К-1\*моль-1 |
| СО | -110,5 | 197,6 | 29,14 |
| О2 | 0 | 205,0 | 29,40 |
| СО2 | -393,5 | 213,7 | 34,57 |
| Реакция | ΔrН°298 , кДж/моль | ΔrS°298, Дж\*К-1\*моль-1 | ΔrСp,  Дж\*К-1\*моль-1 |
| СО + ½ О2 = СО2 | -283,0 | -86,4 | -9,27 |

Примем, что ΔrСp = соnst. Изменения термодинамических функций в результате реакций рассчитаны как разность функций реагентов и продуктов:

Δf = f(СО2) - f(СО) – 1/2 f(О2).

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 К можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме:



ΔrН°500 = -283000 + (-9,27)(500 – 298) = -284,9 кДж\*моль-1

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле:



ΔrS°500=(-86,4+(-9,27)ln(500/298))Дж\*К-1\*моль-1=

=-91,2Дж\*К-1\*моль-1

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К:

ΔrG°500 = ΔrН°500 - 500ΔrS°500,

ΔrG°500 = (-284900 – 500(-91,2)) кДж\*моль-1=-239,3кДж\*моль-1.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм:



ΔrG(р2) = - 240200 + (-0,5)8,31\*500\*ln(3) = -242,5 кДж\*моль-1.

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Ответ: ΔrG = -242,5 кДж\*моль-1.

**4.2 Задачи**

* 1. Вычислите изменение Н, U, F, G, S при одновременном охлаждении от 2000 К до 200 К и расширении от 0,5 м3 до 1,35 м3 0,7 молей азота (СV = 5/2R). Энтропия газа в исходном состоянии равна 213,4 Дж\*К-1\*моль-1, газ можно считать идеальным.

(ΔН = -36,66 кДж, ΔU = -26,19 кДж, ΔF = 249,4 кДж,

ΔG = 238,9 кДж, ΔS = -27,72 Дж\*К-1)

* 1. Рассчитайте ΔG° при 25°С для химической реакции: 4НСl(г) + О2(г) = 2Cl2 + 2Н2О(ж). Стандартные значения энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25°С равны: ΔfН°(НСl) = -22,1 ккал\*моль-1,

S°(O2) = 49,0 кал\*К-1\*моль-1, ΔfН°(Н2О(ж)) = -68,3 ккал\*моль-1, S°(Сl2) = 53,3 кал\*К-1\*моль-1, S°(НCl) = 44,6 кал\*К-1\*моль-1,

S°(Н2O(ж)) = 49,0 кал\*К-1\*моль-1.

(ΔG° = -22,2 ккал\*моль-1)

* 1. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии

0,7\*10-2 кг N2 при 300 К и давлении от 5,05\*104 до 3,031\*105 Па (считать азот идеальным газом).

* 1. Вычислите ΔG°298 для реакции

С(графит) + 2Н2(г) = СН4(г).

Определите ΔН°298 из следующих термохимических уравнений:

СН4(г) + 2О2(г) = СО2(г) + 2Н2О(ж) + ΔН°298,

СО2(г) = С(графит) + О2(г) - ΔН°298,

2Н2О(ж) = 2Н2(г) + О2(г) - 2ΔН°298.

Значение ΔS°298 вычислите с помощью постулата Планка.

* 1. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца при 700°С для химической реакции:

СаСО3(тв) = СаО(тв) + СО2(г).

Теплоемкости веществ считать постоянными.

(ΔrG°973 = 24,4 кДж\*моль-1, ΔrF°973 = 16,3 кДж\*моль-1)

* 1. Вычислите изменение ΔG° для 1 моль NН3 в процессе изобарического нагревания (Р = 1,013\*105 Па) от Т1 = 300 до Т2 = 400 К, если Ср = соnst. (-17,467 кДж\*К-1\*моль-1)
  2. Найдите энергию Гиббса образования NН3 при температурах 298 и 400 К, если известны следующие данные: ΔfН°298(NН3) = -46,2 кДж\*моль-1,

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | N2 | Н2 | NH3 |
| Сp,298, Дж\*К-1\*моль-1 | 29,1 | 28,8 | 35,7 |
| S°298 , Дж\*К-1\*моль-1 | 191,5 | 130,6 | 192,5 |

Считать, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

(ΔfG°298(NH3) = -16,7 кДж\*моль-1, ΔrG°400(NH3) = -6,19 кДж\*моль-1)

**Литература**

1) Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. - М: Высшая школа, 1991 г.

2) И.И. Климов, А.И. Филько. Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии. – М: Просвещение, 1975 г.

3) В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. Основы физической химии. Теории и задачи. – М: Экзамен, 2005.