

М.Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

**ПРИМЕРЫ
И ЗАДАЧИ
ПО
ХИМИЧЕСКОЙ**

**Термо-
динамике**



М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

Примеры и задачи по химической термодинамике

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химических и химико-технологических
специальностей вузов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» МОСКВА 1974

УДК 541.11/123 (076)К 21**М. Х. Карапетьянц**

К 21 Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 4-е, испр. М., «Химия», 1974.

302 с.; 46 табл.; 62 рис.

Книга представляет собой четвертое издание учебного пособия по курсу химической термодинамики. Она содержит 186 примеров и 396 задач (с ответами).

Примеры и задачи соответствуют основным разделам химической термодинамики и связаны, главным образом, с технологией неорганических производств и химической переработки топлива.

Для решения примеров и задач широко использованы приближенные вычисления, графические методы расчета и различные эмпирические и полуэмпирические закономерности.

Книга предназначена для студентов химико-технологических институтов и химических факультетов других вузов. Она полезна также для преподавателей вузов, работников промышленности, исследовательских институтов и проектных организаций.

К $\frac{0254-011}{050(01)-74}$ 11-74

541

СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия к первому изданию	5
Предисловие к четвертому изданию	6
Список важнейших обозначений	7
Глава I. Первое начало термодинамики	9
Глава II. Тепловые эффекты, теплоемкость и энтальпия	17
1. Закон Гесса	17
2. Термохимические закономерности	25
3. Теплоемкость и энтальпия	29
4. Теоретическая температура горения	42
5. Влияние температуры на тепловой эффект реакции	47
Глава III. Второе начало термодинамики	56
1. Энтропия	56
2. Термодинамические потенциалы	73
Глава IV. Реальные газы	80
1. Соотношения давление—объем—температура—состав	80
2. Фугитивность	92
3. Теплоемкость	99
4. Энтальпия	103
5. Дроссельный эффект	107
Глава V. Однокомпонентные гетерогенные системы	113
1. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	113
2. Методы сравнительного расчета температурной зависимости давления насыщенного пара	126
3. Критические параметры	131
4. Теплоемкости сосуществующих фаз и теплоты фазовых превращений	133
Глава VI. Обобщенные методы расчета	144
1. Газы	144
2. Равновесие жидкость—пар	156
Глава VII. Растворимость	160
1. Влияние температуры	160
2. Влияние давления	174
3. Взаимная растворимость жидкостей	183

Глава VIII. Давление пара растворов	193
1. Неограниченно смешивающиеся жидкости	193
2. Ограниченно смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости	203
Глава IX. Константа равновесия и изменение стандартного изобарного потенциала	211
1. Расчет K и ΔG° по равновесным данным	211
2. Расчет K и ΔG° по термическим данным	227
Глава X. Равновесное превращение	245
1. Расчет равновесного превращения	245
2. Влияние различных факторов на степень полноты реакции	253
3. Расчет равновесия сложных процессов	262
Ответы на задачи	271
К главе I	271
К главе II	271
К главе III	273
К главе IV	274
К главе V	275
К главе VI	277
К главе VII	278
К главе VIII	280
К главе IX	281
К главе X	282
Приложения	
I. Атомные веса некоторых элементов (1971 г.)	285
II. Поправки для приближенного расчета стандартных теплот образования, теплоемкостей и энтропий (в состоянии идеального газа)	286
А. Свойства основных соединений	286
Б. Поправки на первичное замещение водорода группой CH_3	287
В. Поправки на вторичные замещения водорода группами CH_3	287
Г. Поправки на замещение одинарных связей кратными	288
Д. Поправки на группы, замещающие группу CH_3	288
III. Термодинамические величины для одномерного гармонического осциллятора	289
IV. Характеристические частоты для расчета теплоемкости газов по уравнению (II, 16)	290
V. Таблица функций Тарасова (C_1 , C_2) и Дебая (C_3)	290
VI. Средние теплоемкости некоторых газов между 0 и $t^\circ\text{C}$	291
VII. Константы уравнения Ван-дер-Ваальса для некоторых газов	293
VIII. Критические температуры и давления некоторых жидкостей	293
IX. Значения γ для τ от 1 до 35	294
X. Константы уравнения (IX, 21)	295
XI. Значения $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ и ΔH_0° для графита и некоторых газов	296
XII. Соотношения между различными единицами энергии	298
XIII. Пересчетные значения для некоторых единиц измерения	298
XIV. Четырехзначные логарифмы	299

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящая книга представляет собой учебное пособие к курсу химической термодинамики. Содержащиеся в ней примеры и задачи охватывают наиболее существенные и характерные разделы курса, что должно помочь учащимся усвоить элементарные методы термодинамических расчетов как общих, так и специальных, связанных с отдельными процессами химической технологии.

Тематика примеров и задач отражает главным образом вопросы технологии неорганических производств и химической переработки топлива, в связи с чем основное внимание уделено газовым системам.

В каждом разделе пособия дано краткое теоретическое введение, содержащее необходимые для расчетов уравнения и формулы, затем следуют примеры с подробными решениями и задачи. Примеры содержат все данные для расчетов и могут быть использованы для самостоятельного решения. При составлении пособия автор старался избежать одинаковых примеров и задач (с той же формулой, теми же величинами, но с другими объектами).

Для большего приближения к практике пособие знакомит учащихся с приближенными методами вычислений, графическими приемами расчетов, некоторыми полуэмпирическими и эмпирическими закономерностями. Результаты расчетов по возможности сопоставляются с экспериментальными данными или с вычислениями по другим методам, что позволяет оценить точность различных способов и границы их применения.

Значительная часть примеров и задач составлена по опубликованным работам отечественных исследователей; экспериментальные данные взяты также из справочников и монографий. Отдельные задачи заимствованы из различных задачников и учебников.

1950 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

В настоящее издание внесены некоторые коррективы, связанные в основном с терминологией и обозначениями, а также исключены указания на журнальные статьи, справочники и монографии, из которых были заимствованы экспериментальные или расчетные данные, положенные в основу составленных автором примеров и задач. Эти указания были даны в предыдущих изданиях (см., например, М. Х. Карапетянц, Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 3-е. М., Росвузиздат, 1963). В ряде случаев исключение сделано для таблиц Вукаловича (М. П. Вукалович. Термодинамические свойства водяного пара. М., Госэнергоиздат, 1946).

СПИСОК ВАЖНЕЙШИХ ОБОЗНАЧЕНИЙ *

- A — работа, кал;
 $C (C_p, C_v, C_{\text{равн}}, C_{\text{равн}}^{\text{ж}})$ — теплоемкость, кал/град;
 F — энергия Гельмгольца (изохорный потенциал), — ΔF_T — максимальная работа, кал;
 f — фугитивность, атм;
 G — энергия Гиббса (изобарный потенциал), $\Delta G_{p, T}$ — максимальная полезная работа, кал;
 H — энтальпия, ΔH — изобарный тепловой эффект, кал **;
 K — константы равновесия, константа распределения;
 M — молекулярный вес, г;
 N_i — мольная доля i -го компонента;
 P — давление, атм или мм рт. ст. (мм);
 Q — теплота (кал);
 R — универсальная газовая постоянная ($1,98719 \pm 0,00013$ кал/град) ***;
 S — энтропия, кал/град;
 T — абсолютная температура, °K;
 t — температура, °C;
 U — внутренняя энергия, ΔU_v — изохорный тепловой эффект, кал;
 V — объем, мл;
 Δ — конечное изменение свойств (положительная величина означает увеличение);
 μ — дифференциальный дроссельный эффект, град/атм;
 π — отношение давления к критическому давлению (приведенное давление);
 ρ — плотность, моль/мл;
 τ — отношение абсолютной температуры к абсолютной критической температуре (приведенная температура);

* Единицы измерения экстенсивных свойств отнесены к 1 моль; обозначение последнего в знаменателе опускается; другие единицы опускаются и указываются в тех случаях, когда они не совпадают с принятыми.

** В разделах 1 и 2 главы II приняты килокалории (ккал).

*** Значение R в дальнейшем принято равным $1,987$ кал/град = $82,06$ мл · атм/град = $8314,4$ дж/град.

Верхние индексы (как правило, относятся к фазе):

- — свойство чистого вещества или свойство вещества в стандартном состоянии;
- * — свойство вещества, когда система находится в идеализированном состоянии, отвечающем бесконечно малому давлению;
- г — относится к газообразному (парообразному) состоянию;
- ж — относится к жидкому состоянию;
- к — относится к кристаллическому состоянию;

Нижние индексы (как правило, относятся к компоненту; числовой индекс означает абсолютную температуру* если он относится к другой величине, то сопровождается соответствующим обозначением):

- i — свойство i -го компонента системы;
- 0 — свойство системы при $T = 0$;
- 1 и 2 — свойства растворителя и растворенного вещества; свойства системы в начальном и конечном состояниях;
- равн — равновесная фаза;
- н. т. к. — нормальная точка кипения;
- кр — относится к критическому состоянию;
- ф. п. — фазовый переход;
- Смешанные индексы:
 X_K^Φ — свойство X компонента K в фазе Φ .

* Температура указывается с точностью до градуса (то же относится к пределам интегрирования).

ГЛАВА I

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики вытекает из закона Ломоносова и является принципом сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим процессам.

Будем считать подведенную к системе теплоту Q и совершенную системой работу A положительными. Тогда для бесконечно малого изменения состояния системы, совершающей не круговой процесс:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + P dV + \delta A' \quad (I, 1)$$

где dU — изменение внутренней энергии; $\delta A' = \delta A - P dV$ — элементарная работа преодоления всех сил, кроме внешнего давления (как правило, $\delta A' = 0$).

Введя функцию H (энтальпия), определяемую уравнением

$$H = U + PV \quad (I, 2)$$

получим

$$\delta Q = dH - V dP + \delta A' \quad (I, 3)$$

Для конечного кругового процесса

$$Q = A \quad (I, 4)$$

Во всех уравнениях Q , A , U и H выражены в одинаковых единицах (обычно в калориях).

Примеры

1. Показать, что для конечного изменения состояния 1 моль идеального газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры, а связь между давлением, объемом и температурой выражается уравнением Менделеева — Клапейрона:

$$PV = RT$$

уравнение (I, 1) примет вид

$$\delta Q = C_V dT + RT d \ln V$$

Решение. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

Подставляя это значение dU в уравнение (I, 1) и принимая

$$P = \frac{RT}{V} \text{ и } \delta A' = 0$$

получим

$$\delta Q = C_V dT + RT d \ln V$$

2. 100 г азота находятся при $t = 0$ и $P = 1$. Пользуясь уравнением, выведенным при решении примера 1, найти Q , ΔU и A при

1) изотермическом расширении до объема 200 л;

2) изохорном увеличении давления до $P = 1,5$;

3) изобарном расширении до двукратного объема.

Принять $C_P = 6,960$ и $C_P - C_V = R$.

Решение. 1. Для изотермического процесса указанное уравнение примет вид

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

где n — число молей азота.

V_1 определяется по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{100 \cdot 82,06 \cdot 273,2}{28,02} = 80\,010 \text{ (80,01 л)}$$

Следовательно:

$$Q = \frac{100}{28,02} \cdot 1,987 \cdot 273,2 \cdot 2,303 \lg \frac{200}{80,01} = 1\,775$$

$$\Delta U = 0 \text{ и } A = 1\,775$$

2. Для изохорного процесса

$$\delta Q = C_V dT$$

Для n моль при условии, что $C_V = \text{const}$:

$$Q = nC_V (T_2 - T_1)$$

Температуру после сжатия определяем по уравнению Менделеева — Клапейрона. Так как при $V = \text{const}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

то

$$T_2 = 273,2 \cdot \frac{1,5}{1} = 409,8$$

Следовательно:

$$Q = \frac{100}{28,02} \cdot (6,960 - 1,987) (409,8 - 273,2) = 2\,424$$

$$\Delta U = 2\,424 \text{ и } A = 0$$

3. Для изобарного процесса

$$\delta Q = C_P dT$$

При условии $C_P = \text{const}$ для n моль

$$Q = nC_P (T_2 - T_1)$$

Температуру после расширения определяем по уравнению Менделеева — Клапейрона: так как при $P = \text{const}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

то

$$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 273,2 \cdot 2 = 546,4$$

Следовательно:

$$Q = \frac{100}{28,02} \cdot 6,960 (546,4 - 273,2) = 6\,786$$

$$A = nP(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = \frac{100}{28,02} \cdot 1,987 (546,4 - 273,2) = 1\,937$$

и

$$\Delta U = Q - A = 4\,849$$

3. В сосуде емкостью 1 л находится насыщенный водяной пар при давлении 30 кгс/см², его удельный объем равен 0,06802 м³/кг. Какое количество теплоты следует отвести, чтобы добиться конденсации половины пара, содержащегося в сосуде? Объемом жидкости пренебречь.

Решение. В сосуде имеется

$$\frac{0,001}{0,06802} = 0,0147 \text{ кг пара}$$

Пренебрегая по условию объемом жидкости, найдем, что после конденсации останется

$$0,5 \cdot 0,0147 = 0,00735 \text{ кг пара}$$

причем его удельный объем будет равен

$$\frac{0,001}{0,00735} = 0,1361 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Этому удельному объему соответствует давление насыщенного пара 14,8 кгс/см² (найдено интерполяцией по справочным данным).

Так как конденсация протекает изохорно, то отведенная теплота равна убыли внутренней энергии. В соответствии с уравнением (1,2) и с тем, что 1 ккал эквивалентна 426,9 кгс·см, определяем, считая $H_1 = 669,7$ (Вукалович):

$$U_1 = H_1 - P_1 V_1 = 669,7 - \frac{30 \cdot 10^4 \cdot 0,06802}{426,9} = 621,9 \text{ ккал/кг}$$

Так как

$$U_2 = U^* + 0,5 \Delta U_{\text{пар}}$$

то, принимая $U^* \approx H^* = 199,9$ (найдено интерполяцией по справочным данным), получим

$$U_2 = H^* + 0,5 (U^* - U^*) = 199,9 + 0,5 (621,9 - 199,9) = 410,9 \text{ ккал/кг}$$

Поэтому

$$-\Delta U = 621,9 - 410,9 = 211,0 \text{ ккал/кг}$$

то есть необходимо отвести

$$0,0147 \cdot 211,0 = 3,102 \text{ ккал}$$

4. Какое количество теплоты надо отвести при сжатии 1 кг водяного пара от $P_1 = 10$ до $P_2 = 50$ кгс/см², чтобы обеспечить изотермичность процесса, если $t = 350^\circ$? Для расчета воспользоваться следующими данными:

P , кгс/см ²	10	20	30	40	50
V , м ³ /кг	0,2879	0,1412	0,09239	0,06782	0,05310
H^g , ккал/кг	753,6				732,0

Решение. В соответствии с уравнением (I,3)

$$Q = \Delta H - \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

Поэтому

$$Q = (732,0 - 753,6) - \int_{10}^{50} V dP$$

Интеграл определяем графически (рис. 1) как площадь, ограниченную кривой $V = \varphi(P)$, вертикалями $P_1 = 10$ и $P_2 = 50$ и осью абсцисс. Принимая во внимание масштаб чертежа, находим, что

$$\int_{10}^{50} V dP = 180 \cdot 0,01 \cdot 2,5 = \frac{4,5 \cdot 10^6}{1,033} \frac{\text{атм} \cdot \text{мл}}{\text{кг}} = \frac{4,35 \cdot 10^6}{41,293 \cdot 1000} = -105,4 \text{ ккал/кг}$$

Поэтому

$$Q = -21,6 - 105,4 = -127 \text{ ккал/кг}$$

5. Первое начало термодинамики можно записать следующим образом:

$$\delta Q = X dx + Y dy$$

где x и y — термодинамические параметры; X и Y — так называемые *калорические коэффициенты*.

При трех термодинамических параметрах (P , V , T) возможны шесть калорических коэффициентов. Найти эти величины и указать их физический смысл.

Решение. Всего может быть три уравнения:

$$\delta Q = X_P dT + Y_T dP$$

$$\delta Q = X_V dP + Y_P dV$$

$$\delta Q = X_T dV + Y_V dT$$

* 1 кал эквивалентна 41,293 атм · мл.

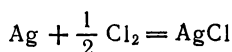
где X_P и Y_V — изобарная и изохорная теплоемкости; X_T и Y_T — «скрытые» теплоты изотермического расширения и сжатия; X_V — коэффициент, характеризующий расход теплоты на изохорное изменение давления:

$$X_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial P} \right)_V$$

Y_P — коэффициент, характеризующий расход теплоты на изобарное расширение:

$$Y_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_P$$

6. Если бы реакция



протекала при $P = 1$ и $t = 25$, то выделялось бы 30 250 кал теплоты. Если же она проводится в гальваническом элементе, то при $P, T = \text{const}$ химическая энергия переходит в электрическую и совершается работа $A' = 26 210$.

Показать, что в обоих случаях изменение внутренней энергии будет одинаковым, а теплота различна. При расчете допустить, что хлор является идеальным газом; объемом Ag и AgCl пренебречь.

Решение. В первом случае в соответствии с уравнением (1,3)

$$Q = \Delta H = -30250$$

и в соответствии с уравнением (I, 2)

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V \approx \Delta H - (-0,5V_{\text{Cl}_2}) \approx \Delta H + 0,5RT$$

или

$$\Delta U = -30250 + 0,5 \cdot 1,987 \cdot 298,2 = -30250 + 296 = -29954$$

Во втором случае (изобарный процесс) уравнение (I,3) принимает вид

$$\delta Q = dH + \delta A'$$

или

$$Q = \Delta H + A' = -30250 + 26210 = -4040$$

Тогда по уравнению (I, 1)

$$\Delta U = -4040 - (-296) - 26210 = -29954$$

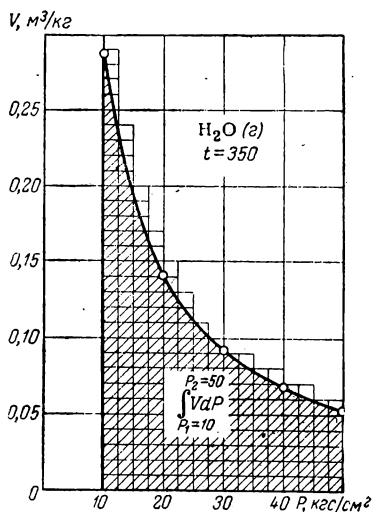


Рис. 1.

Задачи

1. Показать, что для адиабатного процесса уравнение, выведенное при решении примера 1, примет вид

$$PV^k = \text{const}$$

а работа A может быть вычислена по уравнениям:

$$C_V (T_1 - T_2) \quad \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{k - 1}$$

$$\frac{P_1 V_1}{k - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right] \quad \frac{P_1 V_1}{k - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

$$\frac{P_1 V_1}{k - 1} \left(1 - \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \right) \quad \frac{R}{k - 1} (T_1 - T_2)$$

где

$$k = \frac{C_P}{C_V}$$

При выводе считать

$$C_P - C_V = R \quad /$$

2. На основании уравнения, выведенного при решении задачи 1, найти работу, затраченную на адиабатное сжатие 100 г азота при $t = 0$; $P_1 = 1$, $P_2 = 1,5$. Принять $C_P = 7,0$.

На сколько изменится работа, если сжатию подвергается аргон? Принять $C_P = 5,0$.

3. При синтезе аммиака газовая смесь перед поступлением в аммиачный конденсатор проходит через циркуляционный насос.

Считая процесс сжатия в насосе адиабатным, а газовую смесь — двухатомным идеальным газом, найти температуру после сжатия, если до сжатия $t = 15$. Газ поступает в насос под давлением 270 атм; давление выходящего из насоса газа 300 атм. Для расчета воспользоваться уравнением, приведенным в условии задачи 1.

4. Показать, что для газа, состояние которого описывается уравнением состояния Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

работа изотермического процесса вычисляется по уравнению

$$A = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Какое количество теплоты необходимо отвести при сжатии 1 моль метана от $P_1 = 1$ до $P_2 = 400$, чтобы обеспечить изотермичность процесса ($t = 0$)? При расчете воспользоваться уравнением состояния Ван-дер-Ваальса; значения a и b для метана см. в приложении VII. Объем газа до сжатия найти по уравнению Менделеева — Клапейрона, объем после сжатия — по уравнению Ван-дер Ваальса.

5. Найти изменение внутренней энергии при парообразовании 1 кг воды при $t = 150$, если теплота парообразования равна 504,6 ккал/кг. Считать пар идеальным газом, объемом жидкости пренебречь.

Оценить достоверность результатов, сопоставив их с данными, полученными по таблицам Вукаловича.

6. При изучении сжимаемости аммиака ($t = 275$) получены следующие данные:

P	125,4	181,0	228,2	313,9	380,0
V	310,0	200,0	150,0	100,0	80,0

1) вычислить работу, затрачиваемую на изотермическое сжатие 1 моль аммиака от $P_1 = 125,4$ до $P_2 = 380,0$;

2) можно ли в указанных условиях считать аммиак идеальным газом, если ошибка данных по сжимаемости оценена в 0,5%?

7. Найти при помощи таблиц Вукаловича мольную внутреннюю энергию перегретого водяного пара при $P = 50$ кгс/см² и $t = 300$.

8. Минимальная работа разделения смеси идеальных газов равна

$$A_{\min} = -PV \left(\frac{P_1}{P} \ln \frac{P}{P_1} + \frac{P_2}{P} \ln \frac{P}{P_2} + \dots \right)$$

где P_1, P_2, \dots — парциальные давления компонентов смеси; V — общий объем смеси; P — давление смеси.

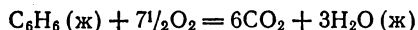
Найти минимальную работу, необходимую для разделения 100 м³ воздуха при нормальных условиях, считая, что он состоит из 20,9% O₂ и 79,1% N₂.

Результат расчета выразить в кгс/м, квт-ч/м³, лс-ч/м³ и в квт-ч/м³ кислорода.

9. В резервуаре при $t = 25$ находится неизвестный газ; предполагается, что это азот или аргон. При внезапном расширении 5 л газа до объема 6 л его температура падает примерно до 0 °С. При помощи уравнения, введенного при решении примера 1 (стр. 9), определить, можно ли на основании этих данных судить о содержимом резервуара.

10. В резервуаре емкостью 50 л при $t = 10$ и избыточном давлении 5 атм содержится азот. Определить максимальное количество теплоты, которое можно сообщить газу, если стенки резервуара выдерживают давление не более 20 атм. Для расчета воспользоваться уравнением, выведенным при решении примера 1 (стр. 9). В первом приближении считать в указанных условиях азот идеальным газом и принять $C_p \approx 7$.

11. Теплота сгорания бензола



при $P = 1$ и $t = 25$ равна $782,0 \pm 1,0$ ккал/моль.

Найти теплоту сгорания бензола при постоянном объеме и $t = 25$, считая, что к продуктам горения применимо уравнение Менделеева — Клапейрона; объемом бензола и воды пренебречь.

Можно ли в данном случае не принимать во внимание разницу между Q_p и Q_v ?

ГЛАВА II

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ

1. ЗАКОН ГЕССА

Если процесс протекает необратимо, при постоянном объеме или при постоянном давлении, причем продукты, образовавшиеся в результате процесса, имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся при процессе, называют его тепловым эффектом.

По закону Гесса тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояний системы, т. е. от природы исходных и получаемых веществ и от их физических свойств, и не зависит от пути протекания процесса, т. е. от промежуточных состояний системы; при этом предполагается, что единственной работой является работа против внешнего давления*.

Пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловой эффект реакции суммированием тепловых эффектов промежуточных реакций. Последние могут быть как фактически протекающими, так и условными; в силу независимости изменения H (или U) от пути перехода промежуточные стадии в окончательный результат не входят и поэтому вопрос об их осуществимости не играет никакой роли.

Из закона Гесса следует, что:

1) тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ**;

2) тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции (в обоих случаях с учетом стехиометрических коэффициентов).

Теплоты различных реакций (образования, сгорания, растворения, нейтрализации и т. п.) табулированы в виде стандартных тепловых эффектов ΔH_{298}° ($P = 1$, $t = 25$), которые обычно выражаются в ккал/моль.

В этом и следующем разделах все тепловые эффекты также выражены в ккал/моль и предполагается, за теми единичными

* Закон Гесса вытекает из первого начала термодинамики, так как независимость $Q_V = \Delta U_V$ и $Q_P = \Delta H_P$ от пути процесса следует непосредственно из уравнений (1, 1) и (1, 3) при $\delta A' = 0$.

** Как здесь, так и в дальнейшем, речь идет о теплоте образования соединения из простых веществ.

исключениями, когда будет указываться температура, что речь идет о $\Delta H = \Delta H_{298}^*$.

Примеры

1. Найти теплоту гидрирования этилена при $T = 400$, если при указанной температуре теплоты образования этилена и этана равны соответственно 11,766 и $-21,419$ ккал/моль.

Результат расчета сравнить с непосредственно измеренной при $t = 82$ величиной $\Delta H = -32,824$ и с величиной $\Delta H = -33,24$, найденной на основании изучения равновесия этой реакции.

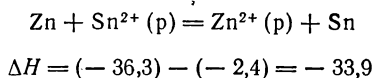
Решение. В соответствии с первым следствием закона Гесса

$$\begin{aligned}\Delta H &= (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_6} - [(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_4} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}_2}] = \\ &= (-21,419) - (+11,766 + 0) = -33,185\end{aligned}$$

что отличается от указанных величин соответственно на 0,361 ккал (1,1%) и 0,06 ккал/моль.

2. Найти ΔH в процессе взаимодействия Zn с ионами Sn^{2+} , если теплоты образования ионов цинка и олова соответственно равны $-36,3$ и $-2,4$ ккал/моль.

Решение. Для реакции



3. Найти теплоту образования жидкого *n*-гептана, если его теплота сгорания равна $-1150,77$, а теплоты сгорания углерода и водорода соответственно равны $-94,052$ и $-68,317$ ккал/моль.

Результат расчета сравнить со значением $\Delta H = -53,987$.

Решение. В соответствии с вторым следствием из закона Гесса

$$\begin{aligned}\Delta H &= 7(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{C}} + 8(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{H}_2} - (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = \\ &= 7(-94,052) + 8(-68,317) - (-1150,77) = -54,13\end{aligned}$$

что отличается от указанной в условии величины на 0,14 ккал (0,26%).

4. Теплоты растворения 1 моль $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1 моль $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны $-4,121$ и $0,981$. Найти теплоту гидратации одноводного гидрата.

* В тех случаях, когда стандартные тепловые эффекты отнесены к $t = 18$, они применяются наряду с тепловыми эффектами, отнесенными к $t = 25$, так как разница в 7° , как правило, практического значения не имеет.

Решение. В соответствии с законом Гесса .

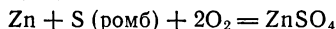
$$\Delta H = (-4,121) - 0,981 = -5,102$$

5. На основании приведенных ниже данных найти теплоту образования ZnSO_4 из простых веществ:

- 1) $\text{ZnS} = \text{Zn} + \text{S (ромб)} \dots \dots \Delta H_1 = 44,0$
- 2) $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 \dots \Delta H_2 = -221,88$
- 3) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3 \dots \dots \Delta H_3 = -46,88$
- 4) $\text{ZnSO}_4 = \text{ZnO} + \text{SO}_3 \dots \dots \Delta H_4 = 55,1$

Результат расчета сравнить с наиболее достоверной величиной, равной $-233,45$.

Решение. Представим, что реакция



протекает последовательно через стадии:

- 1) Zn и S образуют ZnS ($-\Delta H_1$)
- 2) ZnS окисляется до ZnO и SO_2 ($\frac{1}{2} \Delta H_2$)
- 3) SO_2 окисляется в SO_3 ($\frac{1}{2} \Delta H_3$)
- 4) SO_3 взаимодействует с ZnO ($-\Delta H_4$)

(В скобках даны теплоты соответствующих процессов; знак минус указывает на то, что проводимый процесс противоположен заданному в условии).

В соответствии с законом Гесса

$$\begin{aligned} \Delta H &= -\Delta H_1 + \frac{1}{2} \Delta H_2 + \frac{1}{2} \Delta H_3 - \\ & - \Delta H_4 = -44,0 + (-110,94) + \\ & + (-23,44) - 55,1 = -233,48 \end{aligned}$$

что практически совпадает с табличным значением.

6. При помощи данных, приведенных на рис. 2, (n — число молей воды на 1 моль азотной кислоты) рассчитать тепловые эффекты при:

1) разбавлении раствора, содержащего 1 моль азотной кислоты и 2,5 моль воды, до концентрации 1 моль азотной кислоты на 9 моль воды;

2) двукратном разбавлении 60%-ной (вес. %) азотной кислоты;

3) прибавлении 0,2 моль азотной кислоты к 1 моль 5 м HNO_3 .

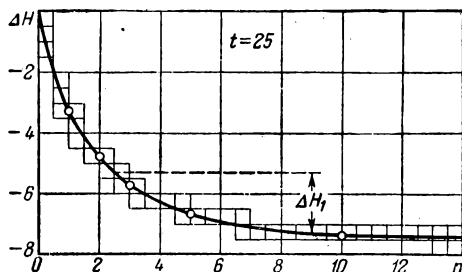


Рис. 2.

Решение. 1. В соответствии с законом Гесса

$$\Delta H_1 = -7,3 - (-5,3) = -2,0$$

2. Концентрации, равной 60%, соответствует

$$\frac{40}{18} : \frac{60}{63} = 2,33 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} \text{ на 1 моль } \text{HNO}_3$$

а концентрации, равной 30% — 8,17 моль H_2O на 1 моль HNO_3 .

Поэтому

$$\Delta H_2 = (-7,25) - (-5,15) = -2,1$$

3. В 5 м растворе HNO_3 содержится $55,5/5 = 11,1$ моль H_2O на 1 моль HNO_3 или в 1 моль раствора содержится $1/12,1 = 0,083$ моль HNO_3 .

После прибавления к 1 моль этого раствора 0,2 моль азотной кислоты в нем будет содержаться

$$\frac{0,917}{0,083 + 0,2} = 3,24 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} \text{ на 1 моль } \text{HNO}_3$$

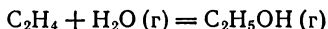
По рис. 2 находим

$$\Delta H_3 = (-5,85) - (-7,4) = 1,55$$

Задачи

1. Теплоты образования воды и водяного пара равны соответственно — 68,317 и —57,798 ккал/моль. Найти теплоту парообразования воды.

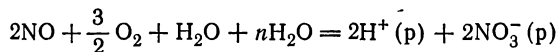
2. Найти тепловой эффект реакции



если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны 12,496, —57,798 и —56,51 ккал/моль.

3. Рассчитать тепловой эффект вытеснения брома газообразным хлором из очень разбавленного раствора бромистого натрия, если теплоты образования ионов хлора и брома в водном растворе соответственно равны —39,687 и —28,67 ккал/г-ион.

4. Найти тепловой эффект реакции



если теплоты образования $\text{NO}_3^- (\text{р})$, окиси азота и воды соответственно равны —49,19 ккал/г-ион; 21,6 и —68,317 ккал/моль. Теплоту образования иона водорода принять равной нулю.

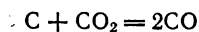
5. Вычислить теплоту образования хлористого магния в разбавленном водном растворе, если теплоты образования $Mg^{2+}(p)$ и $Cl^{-}(p)$ соответственно равны $-110,23$ и $-39,687$ ккал/г-ион.

Пользуясь найденным значением, определить теплоту образования хлористого магния в кристаллическом состоянии, если теплота растворения его для разбавленного раствора равна $-36,3$ ккал/моль.

6. Теплота сгорания паров пропилового спирта равна $-493,3$ ккал/моль.

Найти теплоту сгорания жидкого спирта, если его теплота парообразования по работам различных исследователей составляет $10 \div 11,5$ ккал/моль. Результат расчета сравнить с табличным значением, равным -482 ккал/моль.

7. Можно ли пренебречь различием между $(Q_P)_{273}$ и $(Q_V)_{273}$ для реакции



если при $t = 0$ и $P = 1$ $V_{CO_2} = 22\,257$, $V_{CO} = 22\,404$

$$\rho_C = 2,255 \text{ г/мл}$$

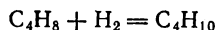
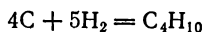
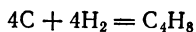
а теплоты сгорания углерода и окиси углерода соответственно равны $-94,052 \pm 0,010$ и $-67,636 \pm 0,029$ ккал/моль?

8. Теплота сгорания жидкого 2,2,3-триметилбутана равна $1147,97 \pm 0,12$ ккал/моль.

На основании данных, приведенных в условии примера 3 (стр. 18), найти теплоту изомеризации жидкого *n*-гептана в жидкий 2,2,3-триметилбутан и сравнить с экспериментальным значением $\Delta H = -3,00 \pm 0,22$.

9. Теплоты сгорания бутена-1 и *n*-бутана соответственно равны $-649,66$ и $-687,94$ ккал/моль.

Найти теплоту реакций:



если теплоты образования двуокиси углерода и воды соответственно равны $-94,052$ и $-68,317$ ккал/моль.

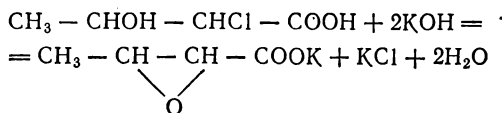
Оценить точность результатов расчета, если экспериментальные данные таковы: $0,383 \pm 0,180$; $-29,715$; $-30,09 \pm 0,10$ ккал/моль.

10. Теплота образования жидкого анилина ($C_6H_5NH_2$) равна $7,2$.

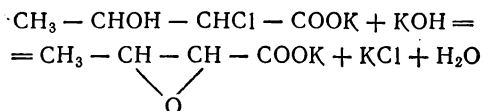
Найти теплоту сгорания паров анилина, если теплота парообразования его равна $104,04$ кал/г, а теплоты образования

двуокиси углерода и воды соответственно равны $-94,052$ и $-68,317$ ккал/моль.

11. Тепловые эффекты реакций



и



соответственно равны $-14,701$ и $0,522$ ккал/моль.

Найти теплоту нейтрализации хлороксимасляной кислоты и сравнить ее с экспериментальным значением $\Delta H = -14,096$.

12. Теплоты растворения едкого кали, соляной кислоты и хлористого калия в очень большом количестве воды (6400 моль H_2O) соответственно равны $-12,872$; $-17,587$ и $4,437$ ккал/моль.

Найти теплоты образования этих растворов из H_2O и соответствующих веществ, если теплоты образования KOH , HCl и KCl соответственно равны $-102,02$; $-22,06$ и $-104,17$ ккал/моль.

13. По результатам решения предыдущей задачи рассчитать теплоту нейтрализации очень разбавленного раствора едкого кали очень разбавленной соляной кислотой и сравнить с опытным значением ($-13,75$). Теплоту образования воды принять равной $-68,317$ ккал/моль.

14. Растворение 1 моль CuSO_4 , 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 800 моль воды сопровождается соответственно выделением 15,90; 9,33 и поглощением 2,80 ккал теплоты.

Найти теплоты процессов

- 1) $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

15. Теплота растворения 0,632 г фенола в 135,9 г хлороформа равна $-0,021$, а теплота растворения 1,569 г фенола в 148,69 г хлороформа равна $-0,041$ ккал.

Определить (в расчете на 1 моль фенола) теплоту разбавления хлороформом второго раствора до концентрации первого.

16. Теплота нейтрализации раствора, содержащего 1 моль едкого натра, раствором, содержащим 1 моль азотной кислоты, равна $-13,660$, а раствором, содержащим 1 моль дихлоруксусной кислоты, равна $-14,830$ ккал/моль.

Определить теплоту диссоциации дихлоруксусной кислоты.

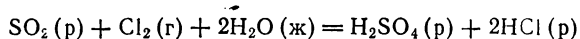
17. Найти на основании приведенных ниже теплот образования теплоту диссоциации уксусной кислоты. Теплоту образования воды принять равной $-68,317$.

Вещество	NaCl (p)	HCl (p)	NaOH (p)
$\Delta H_{\text{обр}}$	$-97,166$	$-39,687$	$-112,139$
Вещество	CH ₃ COONa (p)	CH ₃ COOH (p)	
$\Delta H_{\text{обр}}^{\dagger}$	$-175,425$	$-117,5$	

18. При $t = 25$ теплоты образования газообразного и жидкого аммиака соответственно равны $-11,04$ и $-17,00$ ккал/моль.

Чему равна теплота растворения жидкого аммиака в 200 моль воды, если теплота растворения газообразного аммиака в том же количестве воды равна $-8,35$ ккал/моль.

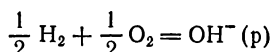
19. Тепловой эффект реакции



при $t = 25$ равен $-74,10$ ккал/моль.

Пользуясь значениями теплот образования сернистого ангидрида ($-70,97$), воды ($-68,317$) и хлористого водорода ($-22,06$) и теплот растворения сернистого ангидрида, серной кислоты и хлористого водорода в очень разбавленном растворе (соответственно $-8,56$; $-22,05$ и $-17,627$ ккал/моль) найти теплоту образования серной кислоты. Результат расчета сравнить с табличным значением $\Delta H = -193,75$.

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

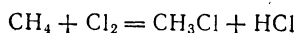


если теплота образования воды равна $-68,317$ ккал/моль, а теплота диссоциации ее на ионы равна $14,017$ ккал/моль.

21. Теплота образования едкого натра равна $-101,96$, теплоты растворения едкого натра и окиси натрия в очень большом количестве воды соответственно равны $-10,141$ и $-56,3$ ккал/моль.

Найти теплоту образования окиси натрия, если теплота образования воды равна $-68,317$ ккал/моль. Результат расчета сравнить с табличным значением $\Delta H = -99,45$.

22. Найти тепловой эффект реакции



если тепловые эффекты следующих реакций равны:

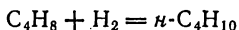
- 1) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \dots \Delta H_1 = -212,79$
- 2) $\text{CH}_3\text{Cl} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{HCl} \dots \Delta H_2 = -164,0$
- 3) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \dots \Delta H_3 = -68,317$
- 4) $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{HCl} \dots \Delta H_4 = -22,06$

23. Найти на основании следующих данных: 1) теплоту образования и 2) теплоту сгорания этилена:

- 1) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 \dots \Delta H_1 = -32,732$
- 2) $\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2} \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \dots \Delta H_2 = -372,81$
- 3) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 \dots \Delta H_3 = -94,052$
- 4) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \dots \Delta H_4 = -68,317$

24. Гипотетические теплоты образования в стандартном состоянии при абсолютном нуле ΔH_f° бутена-1 и *n*-бутана соответственно равны 5,49 и $-23,25$ ккал/моль. Стандартные энтальпии бутена-1, водорода и *n*-бутана, отсчитанные от абсолютного нуля, $H_{400}^\circ - H_0^\circ$, соответственно равны 6,69; 2,731 и 7,43 ккал/моль.

Рассчитать тепловой эффект реакции гидрирования бутена-1



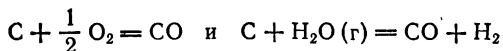
и результат расчета сравнить с опытным значением $\Delta H = -30,341$.

25. При прибавлении раствора, содержащего 1 г-экв едкого натра, к очень разбавленному раствору, содержащему 1 г-экв азотной кислоты и 1 г-экв дихлоруксусной кислоты, выделяется 13,96 ккал теплоты.

В каком соотношении будут получены азотнокислый натрий и дихлоруксуснокислый натрий? Для решения воспользоваться данными, приведенными в условии задачи 16.

26. Какое количество теплоты выделяется в процессе концентрирования 100 кг 40,5%-ного раствора серной кислоты 29%-ным (% свободного SO_3) олеумом до 96,1%-ной серной кислоты, если теплоты образования указанных растворов равны соответственно $-3,60$, $-9,40$ и $-10,000$ ккал/моль?

27. При продувании через кокс смеси воздуха и водяного пара протекают реакции:



Определить:

1) расход воздуха на один объем пара, обеспечивающий изотермичность процесса;

2) как изменится это соотношение, если считать, что теряется 10% выделяющейся теплоты?

Теплоты образования окиси углерода и водяного пара принять соответственно равными $-26,416$ и $-57,798$ ккал/моль.

2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Теплота образования газообразного вещества из простых веществ может быть найдена по уравнению

$$\Delta H = \sum (n_i e_i)_{\text{исх}} + \sum s_i (Q_{\text{субл}})_i - \sum (n_i e_i)_{\text{прод}} \quad (\text{II}, 1)$$

где n_i и e_i — число связей данного вида и отвечающая им энергия разрыва связи; s_i и $(Q_{\text{субл}})_i$ — число атомов кристаллических элементов и отвечающие им теплоты сублимации.

Индексы «исх» и «прод» означают соответственно исходные вещества и продукты реакции.

Теплоты образования неорганических соединений в кристаллическом состоянии могут быть рассчитаны по *правилу Капустинского*, согласно которому $\Delta H_{\text{обр}}$ соединения какого-либо элемента с другими элементами одного ряда или одной подгруппы таблицы Менделеева, отнесенная к 1 г-экв, является линейной функцией логарифма порядкового номера этого элемента. Этому правилу отвечает уравнение

$$\frac{\Delta H_{\text{обр}}}{\omega} \approx a \ln z + b \quad (\text{II}, 2)$$

где ω — валентность; a и b — эмпирические постоянные; z — порядковый номер.

Для расчета теплот образования органических соединений (в состоянии идеального газа) можно воспользоваться эмпирическим методом, предложенным Андерсоном, Байером и Ватсоном, а именно суммированием поправок, которые приписываются определенным группам и связям, с учетом теплот образования основных групп. Эти поправки приведены в таблице (Приложение II).

Теплоты сгорания могут быть определены по *формуле Коновалова*

$$\Delta H_{\text{сгор}} = -(48,80m + 10,5n + x) \quad (\text{II}, 3)$$

где m — число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания данного соединения; n — число молей образующейся воды; x — поправка, постоянная для соединений одного гомологического ряда.

Для жидких соединений применяется *формула Карраша*

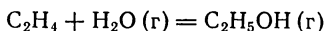
$$\Delta H_{\text{сгор}} = -26,05(4C + H - p) + \sum k_i \Delta_i \quad (\text{II}, 4)$$

где C — число атомов углерода; H — число атомов водорода; p — число частично смещенных электронов; k_i и Δ_i — число одинаковых заместителей и тепловые поправки для них.

Как перечисленные, так и другие закономерности, отличаясь друг от друга той или иной точностью и охватом числа веществ, не являются безупречными, т. е. могут служить лишь для приблизительной оценки рассчитываемых величин.

Примеры

1. Вычислить теплоту реакции



если $\epsilon_{\text{C-H}} = 85,6$; $\epsilon_{\text{C=C}} = 101,2$; $\epsilon_{\text{O-H}} = 110$; $\epsilon_{\text{C-C}} = 62,8$; $\epsilon_{\text{C-O}} = 75$.

Результат сопоставить с найденным по теплотам образования, если $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12,56$, $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{H}_2\text{O}} = -57,801$ и $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -56,51$.

Решение. В соответствии с уравнением (II, 1)

$$\Delta H = (4\epsilon_{\text{C-H}} + \epsilon_{\text{C=C}} + 2\epsilon_{\text{O-H}}) - (5\epsilon_{\text{C-H}} + \epsilon_{\text{C-C}} + \epsilon_{\text{C-O}} + \epsilon_{\text{O-H}}) = (4 \cdot 85,6 + 101,2 + 2 \cdot 110) - (5 \cdot 85,6 + 62,8 + 75 + 110) = -12,2.$$

Та же величина в соответствии с законом Гесса может быть найдена по теплотам образования:

$$\Delta H = -56,51 - [12,56 + (-57,801)] = -11,27$$

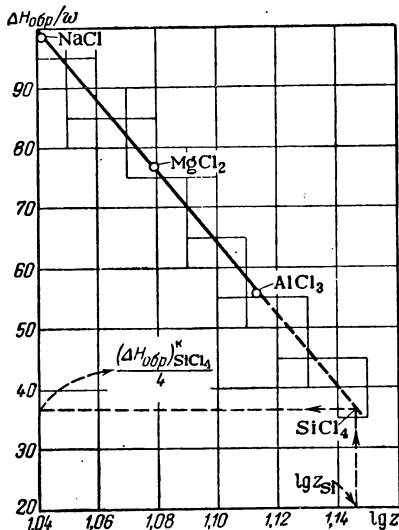
Результат расчета по энергиям связей отличается от точного значения на 0,93 ккал/моль (8,3%).

2. Теплоты образования хлористого натрия, хлористого магния и хлористого алюминия соответственно равны $-98,33$, $-153,3$ и $-166,8$ ккал/моль.

Найти теплоту образования хлористого кремния (в кристаллическом состоянии) и сравнить с табличным значением $\Delta H = -151,9$.

Решение. Расчет можно осуществить аналитически или графически. Применим второй

Рис. 3.



прием; для этого в соответствии с уравнением (II, 2) строим график в координатах $\Delta H_{\text{обр}}/\omega$ и $\lg z$ (рис. 3). Экстраполяцией найдем

$$-\frac{(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{SiCl}_4}^{\text{к}}}{4} \approx 36,5$$

Следовательно,

$$(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{SiCl}_4}^{\text{к}} \approx -146$$

что отличается от табличного значения на 5,9 ккал (3,9%).

Продолжив прямую, легко оценить теплоты образования PCl_5 и SCl_6 (в кристаллическом состоянии).

3. Найти теплоты образования 1) газообразного хлористого этила и 2) $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}(\text{г})$ и сравнить их с табличными значениями, равными соответственно $-25,3$ и $-96,6$ ккал/моль.

Решение. Соединения, для которых необходимо вычислить $\Delta H_{\text{обр}}$, получим искусственным путем из основного вещества; просуммировав соответствующие поправки (см. Приложение II), найдем искомую величину:

	ΔH
1. Основное вещество (CH_4)	$-17,9$ (табл. А)
Первичное замещение Н группой CH_3	$-2,2$ (табл. Б)
Вторичное замещение Н группой CH_3	$-4,5$ (табл. В)
Замещение CH_3 хлором	0 (табл. Д)

$$\Delta H_1 = -24,6$$

2. Основное вещество (CH_4)	$-17,9$ (табл. А)
Первичное замещение Н группой CH_3	$-2,2$ (табл. Б)
Вторичное замещение Н группой CH_3	
	(А) (Б)
	1 1 $-4,5$ (табл. В)
	1 2 $-5,2$
Замещение CH_3 фтором	$-35,0$ (табл. Д)
Замещение CH_3 гидроксильной группой	$-32,7$

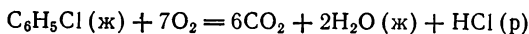
$$\Delta H_2 = -97,5$$

Полученные значения отличаются от табличных соответственно на $0,7$ ($2,8\%$) и $0,9$ ккал ($0,9\%$).

4. Рассчитать при помощи уравнения (II, 4) теплоту сгорания хлорбензола и сравнить ее с экспериментальным значением $-735,20$ ккал/моль $\pm 0,2$, измеренным при постоянном объеме, если тепловая поправка на хлор для ароматических соединений равна $-6,5$ ккал.

Решение. По уравнению (II, 4)

$\Delta H_{\text{сгор}} = -26,05 (4 \cdot 6 + 1 \cdot 5 - 1) + (-6,5) = -735,9$. Принимая во внимание, что для реакции



$$\Delta H_{\text{сгор}} \approx \Delta U_{\text{сгор}} + \frac{(6 - 7) \cdot 1,987 \cdot 298,2}{1000}$$

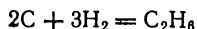
получаем

$$\Delta U_{\text{сгор}} \approx -735,9 + 0,6 = -735,3$$

что в пределах ошибки опыта совпадает с экспериментальным значением.

Задачи

1. Вычислить по энергиям связей теплоту реакции.



если теплота сублимации углерода равна 125 ккал/г-атом, $\epsilon_{\text{H-H}} = 102,6$; $\epsilon_{\text{C-H}} = 85,6$ и $\epsilon_{\text{C-C}} = 62,8$.

Результат расчета сравнить с наиболее достоверным значением $\Delta H = -20,236$.

2. Согласно правилу Беркенгейма (1922), $\Delta H_{\text{обр}}$ соединения элемента с другим, отнесенная к 1 г-экв, примерно равна среднему арифметическому из $\Delta H_{\text{обр}}$ соединений соседних элементов с тем же вторым элементом, отнесенных также к 1 г-экв. Проверить это правило для кремневой кислоты, если теплоты образования окиси алюминия и пятиокси фосфора соответственно равны $-393,3$ и $-360,0$ ккал/моль.

Результат расчета сопоставить с табличным значением $\Delta H = -205,6$.

3. Теплоты образования бромистого натрия и бромистого магния соответственно равны $-86,73$ и $-123,9$.

Вычислить $(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{AlBr}_3}$. Результат сопоставить с табличным значением, равным $-123,0$.

4. Пользуясь данными, приведенными в Приложении II, вычислить теплоты образования газообразного метилацетилена и газообразного 2,3-диметилгексана.

Результаты сравнить с табличными значениями, соответственно равными 46,017 и $-52,13$ ккал/моль.

5. Найти при помощи данных, приведенных в Приложении II, теплоту образования газообразного хлоральгидрата $[\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2]$.

Результат сравнить с табличным значением $\Delta H = -103,6$.

6. Пользуясь формулой Коновалова, вычислить теплотворность пропана, если для предельных углеводородов $x = 0$.

Результат сравнить с табличным значением $\Delta H = -530,57$.

7. Найти теплоту сгорания этилацетата, если тепловая поправка на связь в сложных алифатических эфирах составляет $-16,5$ ккал.

Результат сопоставить с экспериментальным значением $\Delta H = -538,5$.

8. Для расчета теплот сгорания жидких углеводородов (предельных и непредельных, нафтен, ароматических соединений, в том числе поликонденсированных) предложено следующее уравнение

$$-\Delta H_{\text{сгор}} = 104,2n_{\text{C}} + 26,05n_{\text{H}} + 13,0n_{\text{=}} + 46,1n_{\text{=}} + 6,5n_{\text{=}} - 3,5n_{\text{Ar-Al}} - 6,5n_{\text{Ar-A}}$$

где n_{C} — число атомов углерода в молекуле; n_{H} — число атомов водорода; $n_{\text{=}}$ — число двойных связей в молекуле олефинов или в боковых цепях для

конденсированных соединений; n_{\equiv} — число тройных связей в молекулах углеводородов ацетиленового ряда; $n_{=}$ — число двойных связей в кольце для нафтенатов; $n_{\text{Ar-Al}}$ — число связей между арильными и алкильными группами; $n_{\text{Ar-Ar}}$ — число связей между арильными группами.

При расчетах для поликонденсированных ароматических углеводородов $n_{\text{Ar-Ar}}$ равно числу ароматических колец минус единица, умноженному на два; например:

$$\begin{aligned} \text{для нафталина} & \dots \dots \dots n_{\text{Ar-Ar}} = 2 \\ \text{для фенантрена} & \dots \dots \dots n_{\text{Ar-Ar}} = 4 \\ \text{для хризена} & \dots \dots \dots n_{\text{Ar-Ar}} = 6 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Вычислить теплоту сгорания кристаллического нафталина, если для него $\Delta H_{\text{пл}} = 4,6$.

Экспериментальное значение колеблется в пределах $(-1230,4) \div (-1232,4)$.

3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ

Отношение

$$\bar{C}_P = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} \quad (\text{II}, 5)$$

называется средней изобарной теплоемкостью в данном интервале температур, если в системе за счет получения или отдачи теплоты ΔH температура изобарно меняется от T_1 до T_2 и не происходит ни фазового превращения, ни изменения состава. Средняя теплоемкость связана с истинной теплоемкостью

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II}, 6)$$

соотношением

$$\bar{C}_P = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (\text{II}, 7)$$

Зависимость C_P от T , как правило, выражается уравнениями вида

$$C_P = a + bT + cT^2 \quad (\text{II}, 8)$$

или

$$C_P = a' + b'T + \frac{c'}{T^2} \quad (\text{II}, 9)$$

где $a, b \dots$ — эмпирические коэффициенты ($c' < 0$).

Изменение энтальпии, вызванное изменением температуры от 0°K до T , определяется на основании температурной зависимости теплоемкостей и теплот фазовых превращений по уравнению

$$H_T - H_0 = \sum \int (C_P)_i dT + \sum \Delta H_i \quad (\text{II}, 10)$$

Интегралы рассчитываются графически, а часть первого интеграла, охватывающая температурный интервал от 0°K до той температуры, ниже которой нет экспериментальных данных, может быть найдена интерполяцией или соответственно по уравнениям (II, 17—II, 19); если температура вещества в пределах данной фазы изменяется от T_1 до T_2 , то

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \bar{C}_P (T_2 - T_1) \quad (\text{II, 10a})$$

Если в основу расчета положены спектроскопические данные, то для идеальных газов

$$C_P = \frac{5}{2} R + \frac{N_A}{kT^2} \left[\frac{\sum \epsilon_i^2 g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} - \left(\frac{\sum \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \right)^2 \right] \quad (\text{II, 11})$$

и

$$H - H_0 = \frac{5}{2} RT + N \frac{\sum \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (\text{II, 12})$$

где N_A — число Авогадро; k — константа Больцмана; ϵ_i — энергия молекул на i -том уровне; g_i — статистический вес.

В большинстве случаев при обычных и высоких температурах можно воспользоваться следующими уравнениями, позволяющими произвести расчет, не располагая данными по энергетическим уровням:

$$C_P = \frac{m}{2} R + R \sum \left(\frac{\Theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2} \quad (\text{II, 13})$$

$$H - H_0 = \frac{m}{2} RT + RT \sum \frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} \quad (\text{II, 14})$$

Для двухатомных и линейных многоатомных молекул $m = 7$, $i = 3n - 5$, а для нелинейных многоатомных молекул $m = 8$, $i = 3n - 6$; n — число атомов в молекуле. Характеристическая температура Θ_i равна

$$\Theta_i = \frac{hc}{k} \cdot \nu_i = 1,4384 \nu_i \quad (\text{II, 15})$$

где ν_i — частота колебаний, выраженная в см^{-1} .

Члены, содержащие $\sum \Phi(\Theta_i/T)$, могут быть определены непосредственно по таблицам функций Эйнштейна, в которых даны значения соответствующих величин на одну степень свободы (см. Приложение III).

Если частоты колебаний неизвестны, то для несложных молекул удовлетворительные результаты можно получить по *уравнению Добратца*:

$$C_P = 4R + \frac{aR}{2} + \sum q_i E_{\gamma_i} + \frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \sum q_i E_{\delta_i} \quad (\text{II, 16})$$

где a — число связей, допускающих свободное вращение; $\sum q_i$ — число валентных связей в молекуле; n — число атомов в молекуле; E_{γ_i} и E_{δ_i} — функции Эйнштейна для данной связи с характеристическими частотами колебаний γ_i и δ_i . (Значения γ_i и δ_i для различных связей приведены в Приложении IV, а значения E в Приложении III).

Для расчета теплоемкости газов при отсутствии каких-либо экспериментальных данных можно воспользоваться эмпирическим методом, который сводится к суммированию поправок, приписываемых определенным группам атомов и связей (Приложение II)*. Теплоемкость кристаллических тел при низких температурах вычисляется для одномерных структур (линейно-полимеризованных веществ) по *уравнению Тарасова*

$$C_V = C_1 = 19,64 \frac{T}{\Theta_1} \quad (\text{II, 17})$$

для двумерных структур по *уравнению Тарасова*

$$C_V = C_2 = 43,27 \left(\frac{T}{\Theta_2} \right)^2 \quad (\text{II, 18})$$

и для трехмерных кристаллических решеток по *уравнению Дебая*

$$C_V = C_3 = 464,5 \left(\frac{T}{\Theta_3} \right)^3 \quad (\text{II, 19})$$

Значения функций Тарасова (C_1 , C_2) и Дебая (C_3) приводятся в Приложении V.

Примеры

1. Зависимость энтальпии железа от температуры выражается следующими данными:

t	100	200	300	400	500	600
$H - H_{t=0}$, кал/г-атом . .	615	1 285	2 015	2 800	3 655	4 620

Найти графически C_P при $T = 650$; результат сопоставить с экспериментальными данными, если известно, что

$$(C_P)_{623} = 7,82 \text{ и } (C_P)_{673} = 8,15$$

* Расчет теплоемкости реальных газов рассматривается в гл. IV и VI.

Решение. Строим график $H - H_{t=0} = \varphi(t)$ (рис. 4) и проводим касательную к кривой в точке, для которой $t = 377$. Тогда в соответствии с уравнением (II, 6)

$$(C_P)_{650} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{650} \approx \frac{4160 - 760}{570 - 150} = 8,10$$

Линейная интерполяция по приведенным в условии значениям C_P дает

$$(C_P)_{650} = 7,82 + \frac{8,15 - 7,82}{50} \cdot 27 = 8,00$$

что отличается от найденного значения на 1,3%.

2. Зависимость мольной теплоемкости ацетилена от температуры выражается следующими экспериментальными данными:

T	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_P	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63

1) найти по методу наименьших квадратов уравнение $C_P = \varphi(T)$ вида (II, 8);

2) проверить точность найденного уравнения.

Решение. 1. Расчет сводится к определению коэффициентов a , b и c уравнения (II, 8) посредством решения системы уравнений:

$$\sum y = na + b \sum x + c \sum x^2$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2 + c \sum x^3$$

$$\sum x^2 y = a \sum x^2 + b \sum x^3 + c \sum x^4$$

где n — число измерений.

Чтобы не оперировать очень большими числами, вводим в качестве аргумента

$$x = \frac{T - 300}{100}$$

Необходимые для расчета величины $y(C_P)$, x , x^2 , x^3 , x^4 , xy и x^2y сводим в табл. 1.

Затем составляем систему уравнений:

$$105,21 = 8a + 28b + 140c \quad (a)$$

$$402,29 = 28a + 140b + 784c \quad (б)$$

$$2070,29 = 140a + 784b + 4676c \quad (в)$$

Исключая a из уравнений (а) и (б), находим

$$68,11 = 84b + 588c \quad (г)$$

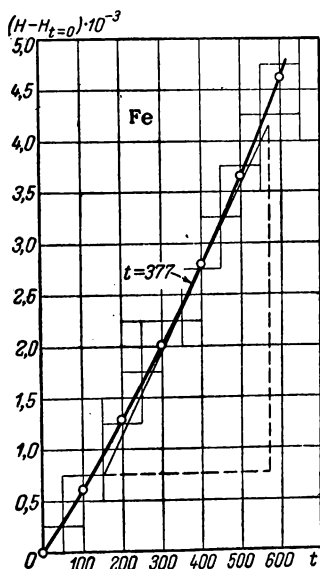


Рис. 4.

Таблица 1

T	y	x	x^2	x^3	x^4	xy	x^2y
300	9,91	0	0	0	0	0	0
400	11,07	1	1	1	1	11,07	11,07
500	12,13	2	4	8	16	24,26	48,52
600	13,04	3	9	27	81	39,12	117,36
700	13,82	4	16	64	256	55,28	221,12
800	14,51	5	25	125	625	72,55	362,75
900	15,10	6	36	216	1296	90,60	543,60
1000	15,63	7	49	343	2401	109,41	765,87
Сумма	105,21	28	140	784	4676	402,29	2070,29

Исключая a из уравнений (а) и (в), получаем

$$458,23 = 588b + 4452c \quad (\text{д})$$

Из уравнений (г) и (д) определяем

$$c = -0,0552$$

Затем последовательно находим

$$b = 1,197 \text{ и } a = 9,928$$

откуда

$$C_P = 9,928 + 1,197 \frac{T - 300}{100} - 0,0552 \left(\frac{T - 300}{100} \right)^2$$

или окончательно

$$C_P = 5,84 + 15,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,52 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

2. Ниже сопоставлены опытные и вычисленные по найденному уравнению значения C_P :

T	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_P (опыт)	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63
C_P (вычисл)	9,93	11,07	12,10	13,02	13,83	14,53	15,12	15,60

Расхождение не превышает 0,25%.

3. Найти расход теплоты для нагревания 1 кг $\text{CdCl}_2(\text{к})$ от 298 до 800°K, если молярная теплоемкость хлористого кадмия может быть выражена уравнением

$$C_P = 14,64 + 9,60 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Решение. В соответствии с уравнением (II, 10а)

$$H_{800} - H_{298} = \int_{298}^{800} (14,64 + 9,60 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT = 9990$$

Следовательно, для нагревания 1 кг CdCl_2 потребуется

$$\frac{9990 \cdot 1000}{183,32 \cdot 1000} = 54,5 \text{ ккал}$$

4. Показать, что если зависимость энтальпии от температуры выражена при помощи уравнения

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + \frac{c}{T} + d \quad (\text{a})$$

то этому уравнению можно придать вид

$$\frac{[(H_T - H_{298}) - (C_P)_{298} (T - 298,2)] T}{(T - 298,2)^2} = bT + \frac{c}{298,2^2} \quad (\text{a}')$$

позволяющий найти константы a , b , c и d графическим путем по значениям H_{T_1} , H_{T_2} и $(C_P)_{298}$.

Решение. Составим систему уравнений:

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + \frac{c}{T} + d \quad (\text{a})$$

$$(C_P)_{298} = a + 2 \cdot 298,2 \cdot b - \frac{c}{298,2^2} \quad (\text{б})$$

$$0 = 298,2 \cdot a + (298,2)^2 b - \frac{c}{298,2} + d \quad (\text{в})$$

Умножая уравнение (б) на 298,2 и вычитая из него уравнение (в), находим:

$$298,2 \cdot (C_P)_{298} = (298,2)^2 b - \frac{2c}{298,2} - d \quad (\text{г})$$

Подставляя в уравнение (а) значения d из уравнения (г) и значение (а) из уравнения (б), получим

$$\begin{aligned} H_T - H_{298} = & \left[(C_P)_{298} - 596,4b + \frac{c}{298,2^2} \right] T + bT^2 + \frac{c}{T} + \\ & + \left[298,2^2 b - 298,2 \cdot (C_P)_{298} - \frac{2c}{298,2} \right] \end{aligned}$$

откуда после преобразования находим

$$H_T - H_{298} = (T - 298,2)^2 b + \frac{(T - 298,2)^2 \cdot c}{298,2^2 T} + (C_P)_{298} (T - 298,2)$$

или после умножения на

$$\frac{T}{(T - 298,2)^2}$$

получаем искомое уравнение, дифференцированием которого можно найти уравнение $C_P = \varphi(T)$ вида (II, 9).

Обозначим левую часть уравнения (а') через Δ и построим график $\Delta = f(T)$. Точки на нем должны укладываться на прямую

линию, наклон которой равен коэффициенту b , а отрезок ординаты y_0 , отсекаемый этой прямой, — значению

$$\frac{c}{298,2^2}$$

Тогда в соответствии с уравнениями (а) и (г)

$$a = (C_P)_{298} - 2 \cdot 298,2b + y_0$$

и

$$d = (298,2)^2 b - 298,2 \cdot (C_P)_{298} - 2 \cdot 298,2 \cdot y_0$$

5. При помощи соотношения, полученного в примере 4, найти уравнение для расчета энтальпии и теплоемкости железа, если для него $(C_P)_{298} = 6,03$.

Расчет произвести по следующим данным:

T	400	500	600	700	800	900
$H_T - H_0$	640	1 310	2 050	2 860	3 720	4 680

Решение. При помощи приведенных в условии значений $H_T - H_0$ определяем величины $H_T - H_{298}$; затем вычисляем Δ :

$$\Delta = \frac{[(H_T - H_{298}) - (C_P)_{298}(T - 298,2)] T}{(T - 298,2)^2} = bT + \frac{c}{298,2^2}$$

при всех указанных в условии температурах:

T	400	500	600	700	800	900
Δ	0,957	1,127	1,507	1,889	2,200	2,608

Далее строим график $\Delta = \varphi(T)$ (рис. 5). Из графика определяем наклон прямой:

$$b = \operatorname{tg} \alpha = \frac{4,0 \cdot 0,5}{6,1 \cdot 100} = \frac{2}{6100} = 0,003279$$

и отрезок, отсекаемый на оси ординат

$$y_0 = \frac{c}{298,2^2} = -0,41$$

и

$$c = -0,41 (298,2)^2 = -36460$$

Тогда

$$a = (C_P)_{298} - 2 \cdot 298,2b + \frac{c}{298,2^2} = 6,03 - 596,4 \cdot 0,003279 + (-0,41) = 3,66$$

и

$$\begin{aligned} d &= (298,2)^2 b - 298,2 (C_P)_{298} - 2 \cdot 298,2 \cdot \frac{c}{298,2^2} = \\ &= 298,2^2 \cdot 0,003279 - 298,2 \cdot 6,03 - 2 \cdot 298,2 (-0,41) = -1262 \end{aligned}$$

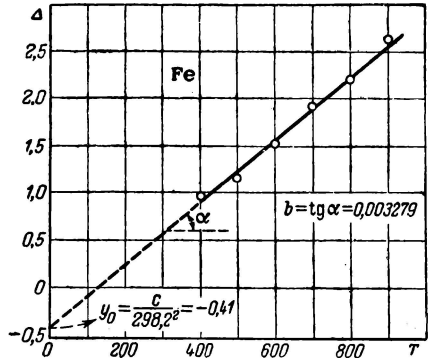


Рис. 5.

Следовательно, зависимость энтальпии железа от температуры в интервале 298,2—900 °К выражается уравнением

$$H_T - H_{298} = 3,66T + 3,279 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{0,3646 \cdot 10^5}{T} - 1262$$

Зависимость C_P от T получим дифференцированием этого уравнения по T

$$C_P = 3,66 - 6,558 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,3646 \cdot 10^5}{T^2}$$

6. На основании приведенного в табл. 2 распределения энергии (в волновых числах) рассчитать при помощи уравнений (II, 11) и (II, 12) теплоемкость и энтальпию окиси углерода при $t = 25$.

Таблица 2

Частота колебаний ν_i , см ⁻¹	Статистический вес g_i	Частота колебаний ν_i , см ⁻¹	Статистический вес g_i	Частота колебаний ν_i , см ⁻¹	Статистический вес g_i	Частота колебаний ν_i , см ⁻¹	Статистический вес g_i
0,0	1	243,2	23	931,1	45	1940	65
3,686	3	287,4	25	1016	47	2061	67
11,06	5	335,2	27	1104	49	2185	69
22,12	7	386,8	29	1196	51	2313	71
36,86	9	442,0	31	1291	53	2445	73
55,28	11	500,0	33	1390	55	2580	75
77,40	13	563,5	35	1493	57	2719	77
103,2	15	629,7	37	1599	59	2862	79
132,7	17	699,6	39	1709	61	3008	81
165,8	19	773,1	41	1823	63	3158	83
202,7	21	850,3	43				

Решение. Пересчитываем приведенные в условии значения частот колебаний, выраженные в волновых числах, в энергии (эрг на 1 молекулу). Затем для каждого уровня вычисляем

$$g_i e^{-\epsilon_i/298,2}, \quad \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/298,2} \quad \text{и} \quad \epsilon_i^2 g_i e^{-\epsilon_i/298,2}$$

и находим суммы

$$\sum g_i e^{-\epsilon_i/298,2}, \quad \sum \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/298,2} \quad \text{и} \quad \sum \epsilon_i^2 g_i e^{-\epsilon_i/298,2}$$

Все значения приведены в табл. 3.

На основании найденных результатов определяем по уравнению (II, 11)

$$(C_P)_{298} = \frac{5}{2} \cdot 1,987 + \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{(4,185 \cdot 10^7)(1,38 \cdot 10^{-16}) 298,2^2} \times \\ \times \left[\frac{37,80 \cdot 10^{-26}}{113,31} - \left(\frac{46,19 \cdot 10^{-13}}{113,31} \right)^2 \right] = 4,968 + 1,963 = 6,931$$

Таблица 3

$\varepsilon_i = h c \nu_i =$ $= 1,9653 \cdot 10^{-16} \nu_i$	$\frac{\varepsilon_i}{g_i e} - \frac{\varepsilon_i}{298,2}$	$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i g_i e} - \frac{\varepsilon_i}{298,2}$	$\frac{\varepsilon_i^2}{\varepsilon_i g_i e} - \frac{\varepsilon_i}{298,2}$
0,0	1,000	0,0	0,000
$7,244 \cdot 10^{-16}$	2,947	$0,021 \cdot 10^{-13}$	0,000
$2,174 \cdot 10^{-15}$	4,741	$0,103 \cdot 10^{-13}$	$0,002 \cdot 10^{-26}$
$4,347 \cdot 10^{-15}$	6,294	$0,274 \cdot 10^{-13}$	$0,012 \cdot 10^{-26}$
$7,244 \cdot 10^{-15}$	7,539	$0,546 \cdot 10^{-13}$	$0,040 \cdot 10^{-26}$
$1,086 \cdot 10^{-14}$	8,435	$0,916 \cdot 10^{-13}$	$0,100 \cdot 10^{-26}$
$1,521 \cdot 10^{-14}$	8,962	$1,363 \cdot 10^{-13}$	$0,207 \cdot 10^{-26}$
$2,028 \cdot 10^{-14}$	9,136	$1,853 \cdot 10^{-13}$	$0,376 \cdot 10^{-26}$
$2,608 \cdot 10^{-14}$	8,983	$2,343 \cdot 10^{-13}$	$0,611 \cdot 10^{-26}$
$3,258 \cdot 10^{-14}$	8,565	$2,790 \cdot 10^{-13}$	$0,909 \cdot 10^{-26}$
$3,984 \cdot 10^{-14}$	7,928	$3,158 \cdot 10^{-13}$	$1,258 \cdot 10^{-26}$
$4,780 \cdot 10^{-14}$	7,146	$3,415 \cdot 10^{-13}$	$1,632 \cdot 10^{-26}$
$5,648 \cdot 10^{-14}$	6,282	$3,548 \cdot 10^{-13}$	$2,004 \cdot 10^{-26}$
$6,588 \cdot 10^{-14}$	5,392	$3,553 \cdot 10^{-13}$	$2,341 \cdot 10^{-26}$
$7,602 \cdot 10^{-14}$	4,518	$3,435 \cdot 10^{-13}$	$2,611 \cdot 10^{-26}$
$8,687 \cdot 10^{-14}$	3,704	$3,218 \cdot 10^{-13}$	$2,795 \cdot 10^{-26}$
$9,844 \cdot 10^{-14}$	2,972	$2,926 \cdot 10^{-13}$	$2,880 \cdot 10^{-26}$
$1,107 \cdot 10^{-13}$	2,336	$2,586 \cdot 10^{-13}$	$2,863 \cdot 10^{-26}$
$1,238 \cdot 10^{-13}$	1,793	$2,171 \cdot 10^{-13}$	$2,688 \cdot 10^{-26}$
$1,375 \cdot 10^{-13}$	1,352	$1,859 \cdot 10^{-13}$	$2,556 \cdot 10^{-26}$
$1,519 \cdot 10^{-13}$	1,000	$1,518 \cdot 10^{-13}$	$2,306 \cdot 10^{-26}$
$1,671 \cdot 10^{-13}$	0,723	$1,208 \cdot 10^{-13}$	$2,019 \cdot 10^{-26}$
$1,830 \cdot 10^{-13}$	0,513	$0,939 \cdot 10^{-13}$	$1,718 \cdot 10^{-26}$
$1,997 \cdot 10^{-13}$	0,356	$0,711 \cdot 10^{-13}$	$1,420 \cdot 10^{-26}$
$2,170 \cdot 10^{-13}$	0,243	$0,527 \cdot 10^{-13}$	$1,144 \cdot 10^{-26}$
$2,350 \cdot 10^{-13}$	0,163	$0,383 \cdot 10^{-13}$	$0,900 \cdot 10^{-26}$
$2,537 \cdot 10^{-13}$	0,107	$0,272 \cdot 10^{-13}$	$0,690 \cdot 10^{-26}$
$2,732 \cdot 10^{-13}$	0,069	$0,189 \cdot 10^{-13}$	$0,516 \cdot 10^{-26}$
$2,934 \cdot 10^{-13}$	0,044	$0,128 \cdot 10^{-13}$	$0,375 \cdot 10^{-26}$
$3,143 \cdot 10^{-13}$	0,027	$0,085 \cdot 10^{-13}$	$0,267 \cdot 10^{-26}$
$3,359 \cdot 10^{-13}$	0,017	$0,056 \cdot 10^{-13}$	$0,188 \cdot 10^{-26}$
$3,583 \cdot 10^{-13}$	0,010	$0,035 \cdot 10^{-13}$	$0,125 \cdot 10^{-26}$
$3,813 \cdot 10^{-13}$	0,006	$0,022 \cdot 10^{-13}$	$0,084 \cdot 10^{-26}$
$4,050 \cdot 10^{-13}$	0,003	$0,014 \cdot 10^{-13}$	$0,057 \cdot 10^{-26}$
$4,294 \cdot 10^{-13}$	0,002	$0,008 \cdot 10^{-13}$	$0,034 \cdot 10^{-26}$
$4,546 \cdot 10^{-13}$	0,001	$0,005 \cdot 10^{-13}$	$0,023 \cdot 10^{-26}$
$4,805 \cdot 10^{-13}$	0,001	$0,003 \cdot 10^{-13}$	$0,014 \cdot 10^{-26}$
$5,070 \cdot 10^{-13}$	0,001	$0,002 \cdot 10^{-13}$	$0,011 \cdot 10^{-26}$
$5,344 \cdot 10^{-13}$	0,000	$0,001 \cdot 10^{-13}$	$0,005 \cdot 10^{-26}$
$5,625 \cdot 10^{-13}$			
$5,912 \cdot 10^{-13}$			
$6,206 \cdot 10^{-13}$			
С у м м а	113,31	$46,19 \cdot 10^{-13}$	$37,801 \cdot 10^{-26}$

и по уравнению (II, 12)

$$H_{298} - H_0 = \frac{5}{2} \cdot 1,987 \cdot 298,2 + 6,023 \cdot 10^{23} \frac{46,19 \cdot 10^{-13}}{(4,185 \cdot 10^7) 113,31} = 2068$$

($\frac{1}{4,185 \cdot 10^7}$ — коэффициент пересчета эрг в кал).

Проверка. $H_{298} - H_0 = 6,931 \cdot 298,2 = 2067$.

7. Найти при помощи уравнения (II, 16) теплоемкость паров этилового спирта при $t = 155$. Результат расчета сравнить с опытным значением (0,447 кал/град). При расчете принять во внимание вращение группы CH_3 относительно группы CH_2OH .

Решение. Составим табл. 4, в которую сведем значения γ_i , δ_i , $\sum q_i E_{\gamma_i}$ и $\sum q_i E_{\delta_i}$ для всех связей при $T = 428$ (см. Приложения III и IV):

Таблица 4

Связь	Число связей	Частоты колебаний		$\sum q_i E_{\gamma_i}$	$\sum q_i E_{\delta_i}$
		γ_i	δ_i		
C—C	1	989	390	1·0,8504	1·1,725
C—H	5	2 914	1 247	5·0,0106	6·0,5415
C—O	1	1 030	205	1·0,7935	1·1,9097
O—H	1	3 420	1 150	1·0,0026	1·0,6439
С у м м а	8			1,700	6,986

В соответствии с уравнением (II, 16)

$$(C_P)_{428} = 7,95 + 0,99 + 1,700 + \frac{3 \cdot 9 - 6 - 1 - 8}{8} \cdot 6,986 = 21,12 \text{ (0,458 кал/град)}$$

что отличается от опытного значения на 2,5%.

8. Найти при помощи данных, приведенных в Приложении II:

- 1) уравнение $C_P = \varphi(T)$ для паров ацетона;
 - 2) теплоемкость ацетона при $T = 376$ и $T = 454$ (экспериментальные значения равны 21,7 и 23,9);
 - 3) расход теплоты на нагревание ацетона от 298,2 до 500°K.
- Решение. 1) из Приложения II имеем:

	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	
Основное вещество (CH_4)	3,42	17,85	—4,16 (табл. А)	
Первичное замещение	—2,04	24,00	—9,67 (табл. Б)	
Вторичное замещение			(табл. В)	
Прямая цепь	А	В		
Боковые цепи	1	2		
Замещение CH_3 группой $=\text{O}$	1	3		
	—0,97	22,86	—8,75	
	1,11	18,47	—6,85	
	1,00	19,88	—8,03	
	5,02	—66,08	30,21 (табл. Д)	
	7,54	36,98	—7,25	

Следовательно:

$$C_p = 7,54 + 36,98 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

2) подсчитываем теплоемкость ацетона при $T = 376$ и 454 :

$$(C_p)_{376} = 7,54 + 36,98 \cdot 10^{-3} \cdot 376 - 7,25 \cdot 10^{-6} \cdot 376^2 = 20,42$$

что отличается от опытного значения на 5,9 %;

$$(C_p)_{454} = 7,54 + 36,98 \cdot 10^{-3} \cdot 454 - 7,25 \cdot 10^{-6} \cdot 454^2 = 22,84$$

что отличается от опытного значения на 4,4 %;

3) расход теплоты на нагревание ацетона равен

$$\begin{aligned} H_{500} - H_{298} &= \int_{298,2}^{500} (7,54 + 36,98 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT = \\ &= 7,54 (500 - 298,2) + 18,49 \cdot 10^{-3} (500^2 - 298,2^2) - \\ &- 2,42 \cdot 10^{-6} (500^3 - 298,2^3) = 1\,522 + 2\,981 - 238 = 4\,265 \end{aligned}$$

9. Найти уравнение, выражающее температурную зависимость теплоемкости хлористого марганца в области низких температур. В основу расчета положить следующие значения теплоемкости (см. табл. 5):

Таблица 5

T	C	T	C	T	C
14,975	0,558	22,15	1,252	25,496	1,65
15,639	0,617	22,33	1,266	25,840	1,67
16,305	0,669	22,38	1,278	25,938	1,69
16,947	0,719	22,59	1,308	26,655	1,80
17,528	0,775	22,65	1,310	26,987	1,84
18,047	0,818	22,86	1,322	27,206	1,87
18,515	0,859	23,11	1,359	27,538	1,90
18,945	0,894	23,15	1,366	27,955	1,97
19,345	0,933	23,54	1,397	28,347	2,05
19,844	0,972	23,71	1,410	28,722	2,09
20,356	1,02	23,94	1,442	29,288	2,16
20,81	1,11	24,32	1,496	29,806	2,24
21,23	1,15	24,51	1,496	30,298	2,31
21,27	1,16	24,69	1,531	30,762	2,38
21,62	1,20	24,932	1,541	31,204	2,51
21,66	1,208	25,126	1,571	31,620	2,60
21,91	1,228	25,136	1,579	32,27	2,63
21,99	1,231	25,316	1,592	32,50	2,65

Решение. Если для всех значений T вычислить T/C , T^2/C и T^3/C , то окажется, что только вторая величина практически

постоянна: максимальное отклонение от среднего значения $T^2/C = 396$ равно $\pm 3\%$, что лежит в пределах ошибки опыта. Следовательно, хлористый марганец имеет слоистую структуру, а зависимость C от T для него выражается уравнением (II, 18). Подставляя в это уравнение значения C и T и вычисляя для всех температур величину

$$\sqrt{\frac{43,27}{C_2} \cdot T}$$

находим

$$(\Theta_2)_{\text{MnCl}_2} \approx 324$$

Следовательно:

$$C_{\text{MnCl}_2} = 43,27 \left(\frac{T}{324} \right)^2 \quad \text{или} \quad C_{\text{MnCl}_2} = 4,12 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

Задачи

1. Теплоемкость кристаллического едкого натра в интервале 298—595 °К можно принять равной 19,2; теплоемкость жидкого едкого натра в интервале 595—900 °К можно принять равной 20,4 кал/(град·моль).

Найти расход теплоты на изобарное нагревание 1 кг едкого натра от 298 до 700 °К, если $\Delta H_{\text{пл}} = 2000$ и $T_{\text{пл}} = 595$.

2. Можно ли для расчета $(C_P)_{298}$ хлористого никеля воспользоваться правилом Дюлонга и Пти (атомная теплоемкость равна 6,2 кал) в сочетании с правилом аддитивности, если зависимость мольной теплоемкости хлористого никеля от температуры приближенно выражается уравнением

$$C_P = 13,10 + 13,1 \cdot 10^{-3} T$$

3. Зависимость мольной энтальпии двуокиси олова от температуры в интервале 298—1500 °К может быть выражена уравнением

$$H_T - H_{298} = 17,66T + 1,20 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{5,16 \cdot 10^5}{T} - 7103$$

Найти уравнение $C_P = \varphi(T)$.

Вычислить $(C_P)_{500}$.

Результат сопоставить со значением $C_P = 16,98$.

4. Зависимость мольной теплоемкости от температуры для сернистого серебра в интервале 298—452 °К можно выразить уравнением

$$C_P = 10,13 + 26,4 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Найти среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

5. Теплоемкость фтористого магния равна:

t	300	400	500	600	700	800	900	1 000
C_p	16,79	17,99	19,22	20,48	21,78	23,11	24,47	25,84

Найти при помощи метода средних значений уравнение $C_p = \varphi(T)$, задавшись зависимостью

$$C_p = a + bT$$

6. Мольная теплоемкость окиси углерода выражается следующими данными:

T	300	500	700	900	1 500	2 000
C_p	6,96	7,11	7,43	7,75	8,36	8,59

Найти $H_{2000} - H_{500}$ методом графического интегрирования.

7. Зависимость мольной теплоемкости от температуры для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ может быть выражена уравнением

$$C_p = 48,59 + 40,66 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{6,24 \cdot 10^5}{T^2}$$

справедливым с точностью 2% в интервале $T = 273 - 1\,373$.

Найти изменение энтальпии при нагревании этого вещества от $t_1 = 600$ до $t_2 = 900$.

8. Зависимость теплоемкости газообразной двухатомной серы от температуры можно выразить уравнением

$$C_p = 8,63 + 0,26 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,84 \cdot 10^5}{T^2}$$

1. Найти уравнение $H_T - H_{273} = \varphi(T)$.

2. Рассчитать $H_{1000} - H_{273}$.

9. Для газообразного фосфора

$$H_{500} - H_{298} = 1\,620; \quad H_{1\,000} - H_{298} = 5\,910$$

Определить:

1) при помощи уравнения, выведенного при решении примера 4, зависимости

$$H_T - H_{298} = f(T) \quad \text{и} \quad C_p = \varphi(T)$$

если $(C_p)_{298} = 7,65$;

2) расход теплоты на нагревание 1 моль газообразного фосфора от $T_1 = 600$ до $T_2 = 900$.

10. Вычислить при помощи уравнения (II, 13) теплоемкость окиси углерода при $T = 1\,000$, если $\Theta_{\text{CO}} = 3\,085$.

Результат сопоставить со значением, вычисленным по табличным данным (Приложение III).

11. Найти энтальпию окиси углерода при $t = 25$. Расчет произвести по уравнению (II, 14).

Результат расчета сопоставить с результатом решения примера 6.

12. Частоты колебаний в молекуле сероводорода равны:

$$\nu_1 = 1260 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_2 = \nu_3 = 2620 \text{ см}^{-1}$$

Вычислить теплоемкость сероводорода при $t = 25$:

1) при помощи уравнения (II, 13);

2) по таблицам функций Эйнштейна (Приложение III).

Результаты сравнить с экспериментально найденным значением $C_P = 8,149$.

13. Вычислить по уравнению (II, 16) C_P для газообразного бензола при $T = 410$ и сравнить с экспериментальным значением $C_P = 27,3$.

14. При помощи данных, приведенных в Приложении II:

1) найти уравнение зависимости $C_P = \varphi(T)$ для газообразного 2,2,4-триметилпентана;

2) рассчитать теплоемкость этого вещества при $T = 442$ и сравнить с опытным значением $C_P = 64,2$.

15. Теплоемкость трехокси мышьяка при $t = -213,0$ равна 5,839, и при $t = -130,2$ равна 13,80 кал/(моль·град). Какова структура этого соединения?

16. Для алюминия $\Theta = 390$. Определить по данным, приведенным в Приложении V, теплоемкость алюминия при $T = 37,2$ и сравнить с экспериментальным значением, равным 0,396 кал/(г·атом·град).

17. Для зависимости теплоемкости хлористого калия от температуры предложено уравнение

$$C_P = 12,64 + 1,35 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,67 \cdot 10^5}{T^2}$$

Можно ли выразить эту зависимость при помощи уравнения

$$C_V = \varphi\left(\frac{T}{\Theta}\right)$$

Принять, что связь между C_P и C_V выражается уравнением

$$C_P \approx C_V + 0,0214 C_V^2 \cdot \frac{T}{T_{\text{пл}}}; \quad (T_{\text{пл}})_{\text{KCl}} = 1063$$

4. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

Если первоначальная температура сжигаемого вещества равна t_0 , а температура прочих веществ (например, кислорода и различных инертных газов) равна t_1, t_2 и т. д., то, допустив, что исходные вещества охлаждены до 0°C и проведя затем реакцию, будем иметь

$$\sum \int_{273}^{T_x} (C_P)_{\text{исх}} dT + Q_{273} = \sum \int_{273}^{T_x} (C_P)_{\text{прод}} dT \quad (\text{II, 20})$$

где $(C_P)_{\text{исх}}$ — теплоемкость исходных веществ; $(C_P)_{\text{прод.}}$ — теплоемкость продуктов реакции (в том числе инертных примесей и возможного избытка кислорода); T_x — теоретическая температура горения, т. е. температура полного и адиабатного сгорания.

В случае взрывной реакции в уравнение теплового баланса (II, 20) войдут соответственно Q_V и C_V .

Для упрощения можно пользоваться вместо Q_{273} стандартным тепловым эффектом и вместо истинных — средними теплоемкостями (Приложение VI), причем в качестве нижнего предела можно брать $t = 25$. При этом ошибки, как правило, не выходят за пределы погрешности высокотемпературных значений теплоемкости.

Если температура очень высока, то при точных расчетах вносят поправку на диссоциацию продуктов горения; при этом необходимо учесть, что в топочных газах диссоциация будет гораздо значительнее, чем это следует из табличных данных, так как парциальное давление газов невелико.

Примеры

1. Найти теоретическую температуру горения окиси углерода с теоретически необходимым количеством воздуха, если начальная температура равна 25°C , $P = 1$, а зависимость C_P от T для двуокиси углерода и азота в интервале 298 — 2500°K с точностью около 1 — $1,5\%$ выражается уравнениями:

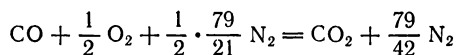
$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{2,04 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{N}_2} = 6,66 + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Стандартные теплоты образования CO и CO_2 соответственно равны $-26,416$ и $-94,052$ ккал/моль.

Принять, что воздух состоит из 79 объемн. % азота и 21 объемн. % кислорода; диссоциацией двуокиси углерода пренебречь.

Решение. Теплота реакции сгорания окиси углерода



равна $-94\,052 - (-26\,416) = -67\,636$; в силу адиабатности процесса она расходуется на нагревание 1 моль двуокиси углерода и $^{79/42}$ моль азота. Поэтому

$$67\,636 = \int_{298}^T (C_P)_{\text{CO}_2} dT + \frac{79}{42} \int_{298}^T (C_P)_{\text{N}_2} dT$$

или

$$67\,636 = \int_{298}^T (10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT + \\ + \frac{79}{42} \int_{298}^T (6,66 + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT$$

или

$$67\,636 = 10,55 (T - 298,2) + \frac{2,16 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298,2^2) - \\ - 2,04 \cdot 10^5 \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298,2} \right) + \frac{79}{42} \cdot 6,66 (T - 298,2) + \\ + \frac{79}{42} \cdot 0,51 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298,2^2)$$

После преобразования получим

$$0,00203937T^3 + 23,08T^2 - 75\,398T + 204\,000 = 0$$

Теоретическую температуру горения определяем методом подбора:

Примем $T = 2\,700$; тогда

$$40\,139\,000 + 168\,250\,000 - 205\,860\,000 + 204\,000 = 2\,733\,000 \neq 0$$

Примем $T = 2\,600$; тогда

$$35\,842\,000 + 156\,020\,000 - 198\,240\,000 + 204\,000 = -6\,174\,000 \neq 0$$

Примем $T = 2\,650$; тогда

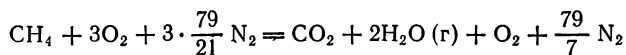
$$37\,952\,000 + 162\,090\,000 - 202\,050\,000 + 204\,000 = -1\,804\,000 \neq 0$$

Интерполяцией находим

$$T \approx 2\,670$$

2. Вычислить теоретическую температуру горения метана с 150%-ным избытком воздуха, если температура метана и воздуха равна 0° , принять $\Delta H_{273} \approx \Delta H_{298}$ и воспользоваться средними теплоемкостями (см. Приложение VI). Стандартная теплота сгорания метана равна $-212\,790$.

Решение. Уравнение процесса сгорания имеет вид



Следовательно:

$$212\,790 = (\bar{C}_P)_{\text{CO}_2} (T - 273) + 2 (\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} (T - 273) + \\ + (\bar{C}_P)_{\text{O}_2} (T - 273) + \frac{79}{7} (\bar{C}_P)_{\text{N}_2} (T - 273) = \\ = \left[(\bar{C}_P)_{\text{CO}_2} + 2 (\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} + (\bar{C}_P)_{\text{O}_2} + \frac{79}{7} (\bar{C}_P)_{\text{N}_2} \right] \cdot (T - 273)$$

Предположим, что $t = 1700$; тогда

$$\left(12,75 + 2 \cdot 10,09 + 8,28 + \frac{79}{7} \cdot 7,86\right) \cdot 1700 \approx 220\,900 \text{ кал}$$

что больше 212 790.

Примем $t = 1600$; тогда

$$\left(12,66 + 2 \cdot 9,96 + 8,24 + \frac{79}{7} \cdot 7,82\right) \cdot 1\,600 \approx 206\,500 \text{ кал}$$

что меньше 212 790.

Линейной интерполяцией находим

$$t = 1642$$

3. Чем объяснить, что теоретическая температура горения различных газов в воздухе (без избытка последнего) примерно одинакова, несмотря на то, что их теплотворность значительно отличается друг от друга?

Решение. Это объясняется тем, что газы, обладающие более высокой теплотворностью, образуют большее количество продуктов горения с большей теплоемкостью.

4. Какой вид примет уравнение теплового баланса, если в расчете пользоваться не Q_{273} (или Q_{298}), а тепловым эффектом при температуре реакции (Q_T)?

Решение. В этом случае уравнение теплового баланса примет вид

$$Q_T = \sum n_i (\bar{C}_P)_i (t - t_i)$$

где \bar{C}_{P_i} — средние теплоемкости в соответствующем температурном интервале.

Расчет по этому уравнению сложен, так как для этого необходимо вычислить Q_T и значения $(\bar{C}_P)_i (t - t_i)$ для всех веществ [заметим, что все величины, входящие в уравнение (II, 20), табулированы].

5. Смесь 1 моль водорода и теоретического количества воздуха взрывается в закрытом сосуде при $t = 25$ и $P = 1$.

Найти:

- 1) максимальную температуру при взрыве;
- 2) максимальное давление.

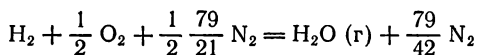
Теплота образования паров воды при $t = 25$ и $P = 1$ равна $-57\,798$ ккал/моль.

Для упрощения вести расчет по значениям средних теплоемкостей (см. Приложение VI) и считать компоненты реакции идеальными газами.

Решение. 1) Теплота горения водорода при $V = \text{const}$ в соответствии с уравнением (I, 2) равна

$$\Delta U = \Delta H - (1 - 1,5) RT = -57\,798 + 0,5 \cdot 1,987 \cdot 298,2 \approx -57\,500$$

Эта теплота расходуется на нагревание продуктов реакции



Так как взрыв является процессом адиабатным, то

$$57\,500 = \int_{298}^T (C_V)_{\text{H}_2\text{O}} dT + \frac{79}{42} \int_{298}^T (C_V)_{\text{N}_2} dT$$

или

$$57\,500 = [(\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}} - R] \cdot (T - 298) + \frac{79}{42} [(\bar{C}_P)_{\text{N}_2} - R] (T - 298)$$

Примем $t = 2\,825$; тогда в соответствии с данными, приведенными в Приложении VI,

$$(11,11 - 1,987) 2\,800 + \frac{79}{42} (8,22 - 1,987) 2\,800 = 58\,380$$

что больше величины ΔU .

Примем $t = 2\,725$; тогда

$$(11,03 - 1,987) 2\,700 + \frac{79}{42} (8,19 - 1,987) 2\,700 = 55\,895$$

что меньше величины ΔU .

Линейной интерполяцией находим $T \approx 2\,790$.

Дальнейшее уточнение нецелесообразно, так как результат является первым приближением: при $T = 3\,000$ степень диссоциации водяного пара составляет около 16%.

2) В соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона

$$P = \sum n \frac{RT}{V}$$

Так как

$$V_1 = V_2 (V = \text{const})$$

то

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\sum n_2}{\sum n_1} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

где индексы «1» и «2» соответствуют исходному и конечному состояниям (до и после взрыва).

Следовательно,

$$P_2 = P_1 \frac{\sum n_2}{\sum n_1} \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot \frac{1 + \frac{79}{42}}{1 + \frac{1}{2} + \frac{79}{42}} \cdot \frac{3\,000}{298} = \frac{1 + 1,881}{1 + 0,5 + 1,881} \cdot \frac{3\,000}{298} \approx 8,5$$

Задачи

1. Определить приблизительное значение теоретической температуры горения окиси углерода с теоретическим количеством воздуха, если начальная температура равна 25°C и $P = 1$. Для расчета воспользоваться таблицами средних теплоемкостей (Приложение VI). Диссоциацией двуокиси углерода пренебречь. Принять, что воздух состоит из 21 объемн. % кислорода и 79 объемн. % азота. Результат расчета сравнить с результатом решения примера 1.

2. На сколько изменится температура горения, найденная при решении примера 2, если считать, что вследствие неполноты сгорания и потерь на излучение используется примерно 80% теплоты?

3. На сколько изменится теоретическая температура горения для случая, рассмотренного в примере 2, если воздух нагрет до $t = 200^\circ\text{C}$?

4. До какой температуры следует подогреть метан и воздух, чтобы в условиях примера 2 теоретическая температура горения была равна 2000°C ?

5. На сколько изменится теоретическая температура горения для случая, рассмотренного в примере 2, если поступающий воздух обогащен кислородом до 30 объемн. %?

5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Зависимость теплового эффекта реакции (Q_P или Q_V) от температуры выражается уравнением

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \Delta C \quad (\text{II, 21})$$

где ΔC — разность сумм теплоемкостей (C_P или C_V) продуктов реакции и исходных веществ, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов.

Так как чаще всего процессы протекают при постоянном давлении, то обычно применяют уравнение (II, 21) в котором $Q = Q_P = \Delta H$ и $\Delta C = \Delta C_P$. В этом случае интегрирование уравнения (II, 21) дает

$$\Delta H_T - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (\text{II, 22})$$

Если зависимость C_P от T выражена степенными рядами (II, 8) и (II, 9), то

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (\text{II, 23})$$

В этом уравнении Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ — разность сумм соответствующих коэффициентов в уравнениях теплоемкостей для продуктов

реакции и исходных веществ (взятая с учетом стехиометрических коэффициентов), причем величины Δc относятся к тем веществам, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 8), а $\Delta c'$ — к тем веществам, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 9).

После подстановки уравнения (II, 23) в уравнение (II, 21) и интегрирования получаем уравнение

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T} \quad (\text{II, 24})$$

где ΔH_0 — константа интегрирования.

Если пользоваться средними теплоемкостями реагентов, то в соответствии с уравнением (II, 21) получим

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (\Delta \bar{C}_P)_{T_1 + T_2} (T_2 - T_1) \quad (\text{II, 25})$$

Для расчета ΔH надо знать:

1) зависимость теплоемкости от температуры для всех реагентов;

2) тепловой эффект реакции при одной температуре, например стандартный тепловой эффект ΔH_{298}° , причем как известный, так и определяемый тепловые эффекты должны относиться к тому температурному интервалу, для которого справедливы уравнения $C_P = \varphi(T)$.

Расчет можно проводить аналитически или графически. Когда алгебраическое выражение для $C_P = \varphi(T)$ неизвестно или его трудно подобрать, предпочтительнее определить правую часть уравнения (II, 22) графическим интегрированием. Другие методы расчета зависимости тепловых эффектов химических реакций от температуры рассмотрены в гл. IX. (Влияние температуры на теплоты фазовых превращений см. гл. V.)

Примеры

1. Теплоты растворения 1 моль KCl в 200 моль воды при $P = 1$ равны:

$t \dots \dots$	21	23
$\Delta H \dots \dots$	4 339	4 260

Определить ΔH_{298} и сравнить с экспериментальным значением 4 194.

Решение. Так как температурный интервал, в котором измеряется тепловой эффект, очень мал, то можно считать температурный коэффициент теплового эффекта $(\partial \Delta H / \partial T)_P$ величиной постоянной; тогда в соответствии с уравнением (II, 21)

$$\Delta C_P = \frac{4\,260 - 4\,339}{23 - 21} = -39,5$$

откуда по уравнению (II, 22)

$$\Delta H_{298} = 4260 + (-39,5) \cdot 2 = 4181$$

Найденное значение ΔH_{298} отличается от значения, приведенного в условии примера, на 13 кал (0,31%).

2. Теплота гидрирования бутена-1 при 82°C равна -30 341. Теплоемкости реагентов известны при 298,2 и 400°K:

T	298,2	400
$(C_P)_{C_4H_8}$. .	21,35	26,94
$(C_P)_{H_2}$. .	6,892	6,974
$(C_P)_{C_4H_{10}}$.	23,61	29,80

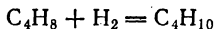
Найти ΔH_{298} , приняв

$$(\Delta C_P)_{355} = \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{298} + (\Delta C_P)_{400}]$$

Результат сопоставить со значением, вычисленным по теплотам образования, если

$$(\Delta H_{\text{обр}})_{C_4H_{10}} = -29\,812 \text{ и } (\Delta H_{\text{обр}})_{C_4H_8} = 280$$

Решение. Для реакции



$$(\Delta C_P)_{400} = 29,80 - 26,94 - 6,974 = -4,114$$

и

$$(\Delta C_P)_{298} = 23,61 - 21,35 - 6,892 = -4,632$$

поэтому

$$(\Delta C_P)_{355} = \frac{(-4,114) + (-4,632)}{2} = -4,373$$

Тогда в соответствии с уравнением (II, 22)

$$\begin{aligned} \Delta H_{298} &= \Delta H_{355} + \Delta C_P (298,2 - 355) = \\ &= -30\,341 + (-4,373) \cdot (-56,8) = -30\,341 + 248 = -30\,093 \end{aligned}$$

Расчет по теплотам образования в соответствии с законом Гесса приводит к такому же результату:

$$\Delta H_{298} = (-29\,812) - 280 = -30\,092$$

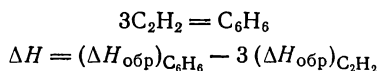
3. Теплоты образования газообразных ацетилена и бензола равны:

T	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
$\Delta H_{C_2H_2}$. .	53 304	53 151	53 003	52 851	52 698
$\Delta H_{C_6H_6}$. .	14 818	14 630	14 520	14 450	14 410

Найти теплоемкость паров бензола при $T = 1\,200$, если при этой температуре $(C_P)_{C_2H_2} = 16,744$.

Результат сопоставить с точным значением $C_P = 53,860$.

Решение. По закону Гесса для реакции



Вычисляем значения ΔH :

T	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
ΔH	-145 094	-144 829	-144 489	-144 103	-143 684

Далее строим график $\Delta H = \varphi(T)$ и графическим дифференцированием находим, что при $T = 1\,200$

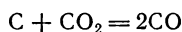
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 3,6$$

Следовательно, при $T = 1\,200$

$$(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6} - 3(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_2} = 3,6 \quad \text{и} \quad (C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6} = 3 \cdot 16,744 + 3,6 = 53,83$$

что отличается от точного значения на 0,06%.

4. Найти уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ для реакции



если теплоты сгорания C и CO соответственно равны $-94\,052$ и $-67\,636$, а зависимость теплоемкости от температуры передается следующими уравнениями:

$$(C_P)_\text{C} = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 6,369 + 10,100 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,405 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,459 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Вычислить ΔH_{1000} и сравнить результат с наиболее точным значением $\Delta H_{1000} = 40\,781$.

Решение. Для рассматриваемой реакции

$$\Delta a = 2 \cdot 6,25 - (6,369 + 2,673) = 3,458$$

$$\Delta b = [2 \cdot 2,091 - (10,100 + 2,617)] \cdot 10^{-3} = -8,535 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = [2(-0,459) - (-3,405)] \cdot 10^{-6} = 2,487 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta c' = 0 - (-1,169 \cdot 10^5) = 1,169 \cdot 10^5.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (II, 23)

$$\Delta C_P = 3,458 - 8,535 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,487 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + \frac{1,169 \cdot 10^5}{T^2}$$

Необходимое для расчета значение теплового эффекта находим, пользуясь законом Гесса:

$$\Delta H_{298} = -94\,052 - 2(-67\,636) = 41\,220,$$

Затем по уравнению (II, 24) вычисляем постоянную интегрирования ΔH_0 :

$$41\,220 = \Delta H_0 + 3,458 \cdot 298,2 - 4,2675 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \\ + 0,829 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 - \frac{1,169 \cdot 10^5}{298,2}$$

откуда

$$\Delta H_0 = 40\,938$$

Следовательно, уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ для рассматриваемого процесса имеет вид

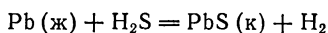
$$\Delta H = 40\,938 + 3,458 \cdot T - 4,2675 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0,829 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T}$$

По выведенному уравнению находим

$$\Delta H_{1000} = 40\,841$$

Это значение отличается от наиболее точного на 0,15% (60 кал), что лежит в пределах точности уравнений $C_P = \varphi(T)$.

5. Найти зависимость теплоты реакции



от температуры и вычислить ΔH_{1223} , если

$$(C_P)_{\text{Pb}}^{\text{к}} = 5,72 + 2,08 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{S}} = 7,00 + 3,75 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_P)_{\text{PbS}}^{\text{к}} = 10,63 + 4,61 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,65 + 0,69 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(\Delta H_{298})_{\text{PbS}} = -22\,500; \quad (\Delta H_{298})_{\text{H}_2\text{S}} = -4\,800$$

$$(T_{\text{пл}})_{\text{Pb}} = 600,5; \quad (\Delta H_{\text{пл}})_{\text{Pb}} = 1\,224; \quad (C_P)_{\text{Pb}}^{\text{ж}} = 6,8$$

Решение. Для реакции $\text{Pb (к)} + \text{H}_2\text{S} = \text{PbS (к)} + \text{H}_2$

$$\Delta C_P = 4,56 - 0,53 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

и

$$\Delta H = \Delta H_0 + 4,56T - 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

Так как

$$\Delta H_{298} = -22\,500 - (-4\,800) = -17\,700$$

то

$$\Delta H_0 = -17\,700 - 4,56 \cdot 298,2 + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 = -19\,040$$

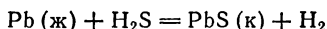
Следовательно, для реакции взаимодействия сероводорода с кристаллическим свинцом

$$\Delta H = -19\,040 + 4,56 \cdot T - 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

В точке плавления свинца

$$\Delta H_{600,5} = -19\,040 + 4,56 \cdot 600,5 - 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot 600,5^2 = -16\,400$$

Поэтому для реакции



в соответствии с законом Гесса

$$\Delta H_{600,5} = -16\,400 + (-1\,224) = -17\,620$$

Для этой реакции

$$\Delta C_p = 3,48 + 1,55 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + 3,48T + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

по значению $\Delta H_{600,5} = -17\,620$, находим

$$\Delta H_0 = -19\,990$$

Поэтому для реакции взаимодействия сероводорода с жидким свинцом

$$\Delta H = -19\,900 + 3,48 \cdot T + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

откуда

$$\Delta H_{1223} = -14\,570$$

Результат расчета следует признать заниженным (по абсолютной величине), так как при вычислениях не учитывалась теплота растворения сернистого свинца в жидком свинце.

Задачи

1. Теплота парообразования воды при $t_1 = 30$ равна 580,4 ккал/кг, а при $t_2 = 20$ равна 586,0 ккал/кг. Пользуясь уравнением (II, 21), оценить приблизительное значение теплоемкости водяного пара в интервале $t = 30 - 35$, если $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = 18,02$.

Результат сопоставить с точным значением $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,095$.

2. Зависимость теплоты образования сернистой ртути от температуры в интервале $0 - 98^\circ\text{C}$ выражается уравнением $\Delta H = -10\,393 - 4,627T + 15,9 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 18,49 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$.

Найти: 1) зависимость $\Delta C_p = \varphi(T)$;

2) $(C_p)_{\text{Hg}}$ при $t = 50$, если при этой температуре теплоемкости ромбической серы и сернистой ртути соответственно равны 5,60 и 12,0.

Результаты расчета сопоставить с экспериментальным значением, равным 6,52.

3. Зависимость мольной теплоемкости от температуры для метана, водяного пара, окиси углерода и водорода выражается следующими данными:

T	900	1 100	1 300	1 500
$(C_P)_{\text{CH}_4}$. .	16,21	18,09	19,57	20,71
$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$. .	9,559	10,172	10,479	11,263
$(C_P)_{\text{CO}}$. .	7,787	8,058	8,265	8,419
$(C_P)_{\text{H}_2}$. .	7,139	7,308	7,505	7,713

Найти температуру, при которой ΔH реакции конверсии метана в окись углерода и водород не зависит от температуры.

4. На основании экспериментальных данных по зависимости C_P от температуры были предложены следующие эмпирические уравнения:

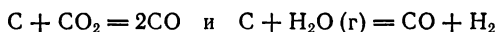
$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,62 + 42,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 139,0 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,08 + 31,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 106,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,956 + 0,97 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

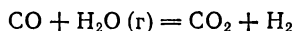
Увеличивается или уменьшается тепловой эффект реакции гидрирования этилена в интервале $T = 300 \div 1\,000$? Растет или падает скорость его изменения с повышением температуры?

5. Для реакций



ΔH_{500} соответственно равны 41 501 и 31 981.

Найти ΔT_{1000} для реакции



если

$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,34 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 6,25 + 2,09 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,459 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

6. Теплоемкости окиси углерода, хлора и фосгена соответственно равны:

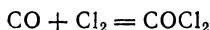
$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,79 + 0,98 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{Cl}_2} = 8,82 + 0,08 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,68 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{COCl}_2} = 13,61 + 3,46 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,91 \cdot 10^5}{T^2}$$

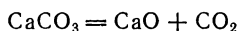
Стандартные теплоты образования окиси углерода и фосгена соответственно равны — 26 416 и — 53 300 кал/моль.

Найти $(Q_V)_{600}$ реакции



считая реагенты идеальными газами.

7. Теплота диссоциации карбоната кальция



при $T = 298$ равна 42 500 кал/моль.

Теплоемкости реагентов равны:

$$(C_P)_{\text{CaCO}_3} = 19,68 + 11,89 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{3,076 \cdot 10^5}{T^2}$$

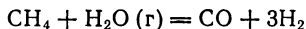
$$(C_P)_{\text{CaO}} = 11,87 + 0,767 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,646 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 10,34 + 2,74 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,955 \cdot 10^5}{T^2}$$

Найти: 1) уравнение $\Delta H = \varphi(T)$;

2) расход теплоты на разложение 1 кг карбоната кальция при $t = 1000$.

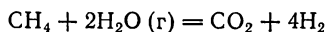
8. Тепловой эффект реакции



при $T = 298$ равен 49 271. Найти графическим путем ΔH_{1000} , если зависимость теплоемкости реагентов от температуры выражается следующими данными:

T	298	400	500	600	800	1 000	1 200
$(C_P)_{\text{CH}_4}$. .	8,536	9,736	11,139	12,546	15,10	17,21	18,88
$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}$. .	8,025	8,185	8,415	8,677	9,254	9,869	10,468
$(C_P)_{\text{CO}}$. .	6,965	7,013	7,120	7,276	7,624	7,932	8,167
$(C_P)_{\text{H}_2}$. .	6,892	6,974	6,993	7,008	7,078	7,217	7,404

9. Найти уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ и вычислить ΔH_{1000} для реакции



если

$$\Delta H_{298} = 39\,433$$

и

$$(C_P)_{\text{CH}_4} = 5,65 + 11,44 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,46 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 7,17 + 2,58 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,08 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{2,04 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,52 + 0,78 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,12 \cdot 10^5}{T^2}$$

Рассчитать ΔH_{1000} , пользуясь:

а) точным уравнением $\Delta H = \varphi(T)$; б) средними значениями C_P в интервале $T = 273,2 \div 1000$ (Приложение VI); величинами $(C_P)_{298}$:

Газ	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	H ₂
(C _P) ₂₉₈ . .	8,536	8,025	8,874	6,892

Оценить точность результатов расчета, если погрешность уравнений $C_P = \varphi(T)$ составляет в среднем 0,8%, а точное значение $\Delta H_{1000} = 45\,590$.

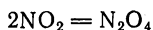
10. Зависимость энтальпии двуокиси азота и азотноватого ангидрида (N₂O₄) от температуры выражается следующими уравнениями:

$$(H_T - H_{298})_{\text{NO}_2} = 10,62T + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{1,61 \cdot 10^5}{T} - 3\,690$$

и

$$(H_T - H_{298})_{\text{N}_2\text{O}_4} = 20,05T + 4,75 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{3,56 \cdot 10^5}{T} - 7\,594$$

Найти ΔH_{400} для реакции



если $(\Delta H_{298})_{\text{NO}_2} = 8030$ и $(\Delta H_{298})_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3060$.

ГЛАВА III

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. ЭНТРОПИЯ

Энтропия является функцией состояния системы, дифференциал которой определяется уравнением

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{III}, 1)$$

где δQ — бесконечно малое количество теплоты, сообщенное системе в обратимом процессе.

Из сочетания (III, 1) с дифференциальными уравнениями, выражающими первое начало термодинамики, получим (при $\delta A' = 0$) соответственно

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{III}, 2)$$

и

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{III}, 3)$$

Для зависимости $S = \varphi(V, T)$ уравнение (III, 2) принимает вид

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (\text{III}, 4)$$

при переменных P и T

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{III}, 5)$$

при переменных P и V

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (\text{III}, 6)$$

Из уравнений (III, 2—III, 6) можно вывести ряд соотношений, связывающих различные свойства системы при обратимом процессе.

Если соблюдается условие постоянства P , V или T , то уравнения (III, 4—III, 6) превращаются в соотношения, выражающие зависимость S от одного параметра. Так, из уравнения (III, 4) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (\text{III}, 7)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III}, 8)$$

а из уравнения (III, 5)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (\text{III}, 9)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{III}, 10)$$

В зависимости от свойств системы, к которой применяют общие уравнения (III, 4—III, 6), они приобретают тот или иной вид. Так, для идеального газа в согласии с уравнением Менделеева — Клапейрона они превращаются соответственно в уравнения

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (\text{III}, 11)$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (\text{III}, 12)$$

$$dS = C_V \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V} \quad (\text{III}, 13)$$

Интегрирование уравнений (III, 4—III, 13) в соответствии с уравнением

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{III}, 14)$$

вытекающим из соотношения (III, 1), дает конечное изменение энтропии при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2. Так, при обратимом изотермическом процессе (например, при плавлении, парообразовании, сублимации, аллотропных превращениях)

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (\text{III}, 15)$$

где S_2 и S_1 — мольные (или удельные) энтропии образующейся и исходной фаз; Q и T — теплота (мольная или соответственно удельная) и температура при данном фазовом превращении.

Если же, например, протекает обратимый адиабатный процесс, то

$$\Delta S = 0 \quad (\text{III}, 16)$$

В общем случае изучаемый объект связан теплообменом с другим (другими) телом. Представим, что роль последнего играет некий резервуар; назовем его тепловым источником. Если предположить, что он чрезвычайно велик, или, что одно и то же, обладает огромной теплоемкостью, то его температуру можно считать в процессе теплообмена неизменной.

Расширим границы системы, включив в нее наряду с «рабочей» системой (так будем называть систему, в которой происходит изучаемый процесс) и тепловой источник. Тогда теплообмен будет происходить внутри искусственно построенной системы, т. е. последняя будет изолированной. Поэтому в соответствии с уравнением (III, 16) для системы в целом

$$\Delta S = \Delta S_{\text{рабоч. сист.}} + \Delta S_{\text{тепл. ист.}} = 0 \quad (\text{III}, 17)$$

Это означает, что при протекании в любой изолированной системе обратимого процесса ее энтропия не изменяется.

Если в системе происходит необратимое изменение, то в уравнениях (III, 1—III, 16) знак равенства изменяется на знак $>$; так, для необратимого изотермического процесса

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad (\text{III, 18})$$

для необратимого адиабатного процесса

$$\Delta S > 0 \quad (\text{III, 19})$$

Поэтому, применив приведенные рассуждения к необратимым процессам, в соответствии с уравнением (III, 19), получим для системы в целом

$$\Delta S = \Delta S_{\text{рабоч. сист.}} + \Delta S_{\text{тепл. ист.}} > 0 \quad (\text{III, 20})$$

т. е. при протекании в изолированной системе необратимого процесса ее энтропия возрастает.

Изменение энтропии при заданных начальном и конечном состояниях системы не зависит от пути процесса и, в частности, от того, протекает он обратимо или необратимо. Однако только для обратимого процесса ΔS связано с характеристиками процесса знаком равенства. Поэтому для вычисления ΔS необратимого процесса необходимо мысленно провести его обратимо.

О расчете абсолютных значений энтропий см. гл. IX (стр. 228).

Примеры

1. Показать при помощи уравнений (III, 2) и (III, 4), что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_V}$$

Решение. Из уравнений (III, 2) и (III, 4) следует, что

$$TdS = dU + PdV \quad \text{и} \quad TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Поэтому

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

откуда при $U = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_V}$$

2. Показать, что на диаграмме $T-S$ изохоры будут круче изобар.

Решение. Допустим, что через данную точку на диаграмме $T-S$ проведены изохора и изобара. Наклон этих кривых будет равен соответственно $(\partial T/\partial S)_V$ и $(\partial T/\partial S)_P$. Так как $C_P > C_V$, то в соответствии с уравнениями (III, 7) и (III, 9)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$$

т. е. изохора будет круче изобары.

3. Показать, что при $T = \text{const}$ зависимость изохорной теплоемкости от объема выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Решение. Дифференцируя уравнение (III, 8) по T при $V = \text{const}$, получаем

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

или

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

или в соответствии с уравнением (III, 7)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Это уравнение можно получить и непосредственно из уравнения (III, 4); так как dS — полный дифференциал, то

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_V$$

что отвечает искомому уравнению.

4. Показать при помощи уравнений (III, 7) и (III, 8), что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{TP}{C_V} \gamma$$

где γ — изохорный коэффициент давления, равный

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Решение. Для зависимости $\varphi(T, V, S) = 0$ имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -1$$

или в соответствии с уравнениями (III, 7) и (III, 8),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \frac{C_V}{T} = -1$$

откуда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{TP}{C_V} \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

или

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{TP}{C_V} \gamma$$

5. Вычислить изменение энтропии при парообразовании 1 моль хлористого этила при $t = 12,3$ $\Delta H_{\text{пар}} = 90,0$ кал/г.

Решение. Так как парообразование является обратимым изотермическим изобарным процессом, то в соответствии с уравнением (III, 15)

$$\Delta S = S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}^{\text{г}} - S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T_{\text{кип}}}$$

или

$$\Delta S = \frac{90,0 \cdot 64,51}{12,3 + 273,2} = 20,34$$

6. Зависимость плотности треххлористой сурьмы (в г/мл) от температуры в интервале $t = 75-150$ выражается уравнением

$$\rho = 2,8131 - 0,001636t + 0,0532t^2$$

Найти изменение энтропии 1 моль треххлористой сурьмы на единицу давления при $t = 100$.

Решение. По уравнению (III, 10)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

в свою очередь

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

Находим

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_P = -0,001636 - 0,0564t$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{t=100} = -0,001636 - 0,0000064 \cdot 100 = -0,002276 \text{ г/(мл} \cdot \text{град)}$$

и

$$\rho_{t=100} = 2,6175 \text{ г/мл}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{t=100} &= \frac{0,002276}{2,6175^2} = 0,03323 \text{ мл/(г} \cdot \text{град)} = \\ &= 228,13 \cdot 0,03323 \text{ мл/(моль} \cdot \text{град)} = 0,07581 \text{ мл/(моль} \cdot \text{град)} \end{aligned}$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{t=100} = -0,07581 \text{ мл/(моль} \cdot \text{град)} = -0,001836 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град} \cdot \text{атм)}$$

7. Молярная теплоемкость бромистого калия в интервале $T = 293 \div 923$ выражается уравнением

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

Найти изменение энтропии 1 моль КВг при обратимом нагревании его от $T_1 = 298,2$ до $T_2 = 500$.

Решение. В соответствии с уравнением (III, 9)

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}$$

откуда

$$\begin{aligned} S_{500} - S_{298} &= \int_{298}^{500} (11,56 + 3,32 \cdot 10^{-3} \cdot T) \frac{dT}{T} = \\ &= 11,56 \cdot 2,303 \lg \frac{500}{298,2} + 3,32 \cdot 10^{-3} (500 - 298,2) = 6,65 \end{aligned}$$

8. Найти изменение энтропии в процессе обратимого изотермического сжатия: 1) 1 моль кислорода от $P_1 = 0,001$ до $P_2 = 0,01$ и 2) 1 моль метана от $P_1 = 0,1$ до $P_2 = 1$. В обоих случаях газы считать идеальными.

Решение. В соответствии с уравнением (III, 12) при обратимом изотермическом сжатии

$$1) \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 4,575 \lg \frac{0,001}{0,01} = -4,575$$

$$2) \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 4,575 \lg \frac{0,1}{1,0} = -4,575$$

Совпадение результатов расчета очевидно, так как изменение энтропии идеальных газов не зависит от их химической природы и определяется лишь отношением давлений.

9. В одном из сосудов одинаковой емкости (по 30 л каждый) находится 28 г азота, а в другом — 32 г кислорода. В обоих сосудах температура и давление одинаковы.

Найти изменение энтропии при диффузии, возникающей в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Считать, что кислород и азот являются идеальными газами.

Решение. Процесс диффузии необратим, поэтому для расчета ΔS мысленно проводим его обратимо. Тогда в силу изотермичности процесса в соответствии с уравнением (III, 11) получим

$$\Delta S = nR_1 \ln \frac{V}{V_1} + nR_2 \ln \frac{V}{V_2} = 4,575 (1 \cdot \lg 2 + 1 \cdot \lg 2) = 2,754$$

10. В процессе изотермического расширения идеального газа из теплового источника поступает Q кал теплоты. Газ расширяется необратимо, совершая 10% максимальной работы.

Найти изменение энтропии в системе газ — тепловой источник.

Решение. Если бы расширение было обратимым, т. е. совершалась бы максимальная работа, то энтропия газа в соответствии с уравнением (III, 15) изменилась бы на

$$\frac{10Q}{T}$$

В силу независимости изменения энтропии от пути процесса она изменится на эту величину и при фактическом, т. е. необратимом расширении. Поэтому для системы в целом

$$\Delta S = \frac{10Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = \frac{9Q}{T}$$

Следует обратить внимание на то, что если бы при расширении совершалось 20% от максимальной работы, то для изолированной системы

$$\Delta S = \frac{5Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = \frac{4Q}{T}$$

Для случая, когда $A = 0,5 A_{\text{макс}}$

$$\Delta S = \frac{2Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = \frac{Q}{T}$$

Наконец, в предельном случае, когда $A = A_{\text{макс}}$, (т. е. если бы процесс был обратимым)

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = 0$$

Таким образом, этот пример наглядно свидетельствует о том, что энтропия является мерой необратимости процесса.

11. Найти изменение энтропии при переходе 100 кал теплоты от тела с температурой 150 °С к телу с температурой 50 °С.

Решение. Процесс передачи теплоты необратим; для расчета ΔS его нужно осуществить обратимо. Для этого проведем его в обратимом цикле Карно, в котором теплоотдатчик будет иметь температуру 150 °С, а теплоприемник 50 °С.

Изменение энтропии для теплоотдатчика будет равно

$$\frac{-100}{423,2} = -0,2363$$

для теплоприемника

$$\frac{+100}{323,2} = +0,3094$$

Следовательно:

$$\Delta S = 0,3094 + (-0,2363) = 0,0731$$

Расчет можно осуществить и другим путем. Пусть поступившие из теплоотдатчика в теплоприемник 100 кал возвращаются при по-

мощи обратимого цикла Карно. Тогда в каждом тепловом источнике энтропия изменится на

$$\frac{100}{323,2} = 0,3094$$

Но теплоприемник вместе с 100 кал теплоты получит произведенную извне работу. Так как

$$Q_1 = Q_2 \frac{T_2}{T_1} = 100 \frac{423,2}{323,2} = 130,94$$

то в данном процессе в теплоприемник поступит $130,94 - 100 = 30,94$ кал теплоты. Следовательно:

$$\Delta S = \frac{30,94}{423,2} = 0,0731$$

12. Длинная вертикальная труба наполнена газом. Найти связь между давлением у основания трубы и на высоте h , если газ является идеальным, его температура равна T , а молекулярный вес M .

Решение. Допустим, что 1 моль газа опускают с высоты h до $h = 0$; при этом его давление изменится от P до P_0 , но температура останется постоянной (так как газ идеален). Поэтому если процесс протекает обратимо, то в соответствии с уравнением (III, 12) изменение энтропии газа будет равно

$$\Delta S_{\text{г}} = R \ln \frac{P}{P_0}$$

Совершаемая при этом работа, равная потенциальной энергии 1 моль газа на высоте h (по отношению к $h = 0$)

$$A = Mgh$$

будет передаваться в виде теплоты тепловому источнику, энтропия которого изменится на

$$\Delta S_{\text{тепл. ист.}} = \frac{Mgh}{T}$$

Так как система адиабатна, то в соответствии с уравнением (III, 17)

$$R \ln \frac{P}{P_0} + \frac{Mgh}{T} = 0 \quad \text{или} \quad P = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

13. Найти изменение энтропии в процессе отвердевания переохлажденного бензола при $t = -5$, если при $t = 5$ $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2370$; $(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} = 30,3$; $(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{к}} = 29,3$.

Решение. Значение $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$ при $t = -5$ можно приближенно найти по уравнению (II, 25):

$$\Delta H_{268} \approx \Delta H_{278} + [(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{к}} - (C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}}] (268,2 - 278,2)$$

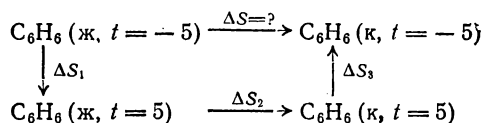
откуда

$$\Delta H_{268} = -2370 + (29,3 - 30,3)(-10) = -2360$$

Так как процесс необратим, то

$$\Delta S > -\frac{2360}{268,2}$$

Чтобы найти ΔS , мысленно проводим процесс обратимо в три стадии:



Очевидно,

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

поэтому в соответствии с уравнениями (III, 9) и (III, 15)

$$\Delta S = \int_{268,2}^{278,2} 30,3 \frac{dT}{T} + \frac{(\Delta H_{\text{отв}})_{\text{C}_6\text{H}_6}}{278,2} + \int_{278,2}^{268,2} 29,3 \frac{dT}{T} = -8,48$$

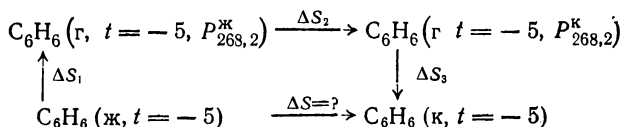
(Для системы бензол + тепловой источник

$$\Delta S = -8,48 + \frac{2360}{268,2} = 0,31)$$

14. Пользуясь значением ΔS , найденным при решении примера 13, определить давление насыщенного пара над переохлажденным жидким бензолом при $t = -5$, если $P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{к}}$ при $t = -5$ равно примерно 17,1 мм. Результат расчета сопоставить с величиной, найденной по уравнению

$$\lg P (\text{мм}) = 7,0664 - \frac{1298}{230 + t}$$

Решение. Процесс отвердевания бензола мысленно проводим обратимо через парообразную фазу:



где $P_{268,2}^{\text{ж}}$ и $P_{268,2}^{\text{к}}$ — давление насыщенного пара при $t = -5$ соответственно над переохлажденным жидким и кристаллическим бензолом.

Очевидно

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

или, согласно уравнениям (III, 15) и (III, 12):

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_6\text{H}_6}}{268,2} + \left(-R \ln \frac{P_{268,2}^{\text{K}}}{P_{268,2}^{\text{ж}}} \right) + \frac{(\Delta H_{\text{десубл}})_{\text{C}_6\text{H}_6}}{268,2} = \\ &= -R \ln \frac{P_{268,2}^{\text{K}}}{P_{268,2}^{\text{ж}}} + \frac{(\Delta H_{\text{отв}})_{\text{C}_6\text{H}_6}}{268,2}\end{aligned}$$

В соответствии с результатом решения примера 13

$$-8,48 = -4,575 \lg \frac{17,1}{P_{268,2}^{\text{ж}}} + \frac{-2\,360}{268,2}$$

или

$$-8,48 = -4,575 \lg 17,1 + 4,575 \lg P_{268,2}^{\text{ж}} - \frac{2\,360}{268,2}$$

отсюда

$$\lg P_{268,2}^{\text{ж}} = \frac{-8,48 + 5,641 + 8,799}{4,575} = \frac{5,96}{4,575} = 1,3028$$

т. е.

$$P_{268,2}^{\text{ж}} = 20,08 \text{ мм}$$

По приведенному в условии настоящего примера уравнению

$$\lg P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} (\text{мм}) = 7,0664 - \frac{1\,298}{230 + (-5)} = 1,2975$$

т. е.

$$P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} = 19,84 \text{ мм}$$

что отличается от найденного значения на 1,2%.

15. Найти изменение энтропии в результате реакции



если проведению ее в гальваническом элементе при $P = 1$ и $t = 25$ в условиях, когда э. д. с. элемента компенсируется э. д. с., приложенной извне, отвечает $E = 0,6753$ В. Стандартные теплоты образования хлористого кадмия и хлористого серебра соответственно равны $-93\,100$ и $-30\,300$ кал/моль.

Решение. Тепловой эффект реакции в соответствии с законом Гесса равен

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{CdCl}_2} - 2(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{AgCl}} = -93\,100 - 2(-30\,300) = -32\,500$$

Так как реакция необратима, то

$$\Delta S_{\text{рабоч. сист.}} > \frac{-32\,500}{298,2}$$

Для расчета $\Delta S_{\text{рабоч. сист.}}$ необходимо провести реакцию обратно. Процесс будет практически обратимым в условиях компенсации

э. д. с. источника противоэлектродвижущей силой. Проведя реакцию в гальваническом элементе, мы получили бы работу

$$A = nE\mathfrak{F}$$

где n — валентность реагирующего иона; E — электродвижущая сила элемента; \mathfrak{F} — число Фарадея.

В данном случае

$$A = 2 \cdot 0,6753 \cdot 23\,062 = 31\,150$$

Так как ΔH не зависит от пути процесса, то и при обратимом процессе ΔH будет иметь такое же значение; поэтому

$$\Delta S_{\text{рабоч. сист.}} = \frac{-32\,500 + 31\,150}{298,2} = -4,527$$

т. е. в процессе взаимодействия кадмия с хлористым серебром энтропия уменьшается на 4,52 кал/моль·град (независимо от того, протекает ли реакция обратимо или необратимо).

16. Показать, что $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$, и при помощи этого уравнения проверить согласованность данных для водяного пара, если $P = 92$ кгс/см², $t = 401$, $S = 1,500$ кал/(кг·град) и $V = 0,03$ м³/кг.

Решение. Это уравнение можно получить из уравнения (III, 2), применяя к нему теорему о полном дифференциале.

Линейной интерполяцией справочных данных (Вукалович) получаем (см. табл. 6) следующие значения:

Таблица 6

$S = 1,500$ кал/(кг·град)			$V = 0,0300$ м ³ /кг		
V , м ³ /кг	t	P , кгс/см ²	S , ккал/(кг·град)	P , кгс/см ²	t
0,03709	359,5	70	1,4641	82	351,7
0,03341	379,0	80	1,4791	86	371,1
0,03158	390,3	86	1 500	92	401,1
0,02998	401,1	92	1,5213	98	432,3
0,02854	410,8	98	1,5450	105	469,5
0,02606	429,1	110			
0,02355	449,8	125			

На основании этих данных строим совмещенный график $t = \varphi(V)$ при $S = \text{const}$ и $P = \varphi(S)$ при $V = \text{const}$ (рис. 6).

Графическим дифференцированием находим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{440 - 361}{0,024 - 0,036} = -\frac{79}{0,012} = -6\,580 \text{ град} \cdot \text{кг/м}^3$$

и

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{103 - 80,5}{1,540 - 1,460} = \frac{22,5}{0,080} = 281 \text{ град} \cdot \text{кг}^2/(\text{см}^2 \cdot \text{ккал})$$

или

$$\frac{281 \cdot 1000}{1,033 \cdot 41,293} = 6590 \text{ град} \cdot \text{кг/м}^3$$

Расхождение, равное 0,2% и обусловленное, очевидно, неточностью графического дифференцирования, лежит в пределах погрешности табличных данных.

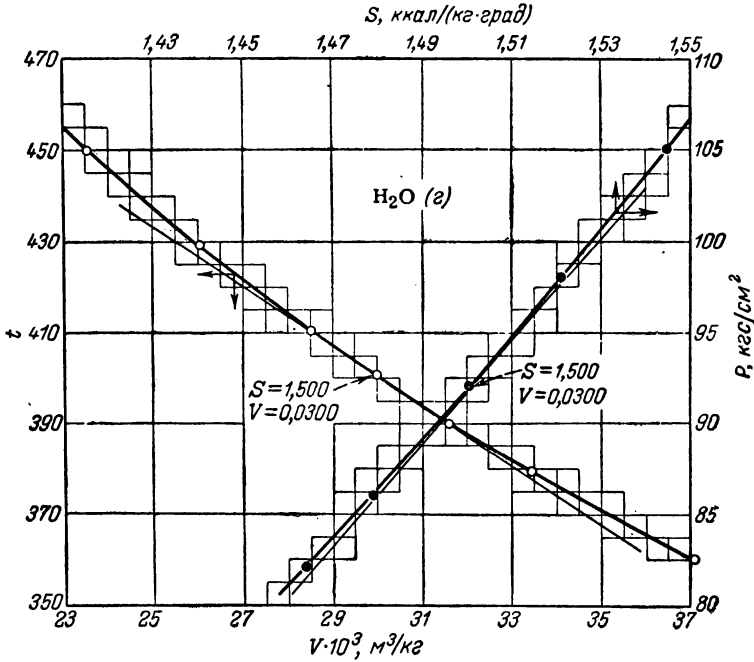


Рис. 6.

Задачи

1. Показать, что

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}$$

2. Показать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

3. Показать при помощи уравнений (III, 3), (III, 7) и (III, 8), что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

4. Пользуясь уравнением, выведенным в примере 2, показать, что изохорная теплоемкость идеального газа при его изотермическом расширении (или сжатии) не зависит от объема.

5. Доказать справедливость соотношения

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Получить из найденного соотношения и равенства

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

уравнение

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

выражающее зависимость изобарной теплоемкости от давления в изотермическом процессе.

Можно ли вывести последнее уравнение из уравнения (III, 5)?

Как изменится C_P при изотермическом сжатии идеального газа?

6. Связь между C_P и C_V может быть выражена уравнением

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Пользуясь уравнением

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

полученным из уравнений (III, 2) и (III, 8), и уравнением, выведенным при решении задачи 5, показать справедливость следующих соотношений:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (a)$$

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (б)$$

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (в)$$

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (г)$$

7. Какое из уравнений, выведенных при решении задачи 6, можно непосредственно преобразовать в уравнение

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta}$$

где α — коэффициент термического расширения, равный $(1/V)(\partial V/\partial T)_P$; β — коэффициент сжимаемости, равный $-(1/V)(\partial V/\partial P)_T$?

При $t = 0$ найти C_P/C_V для жидкого хлорбензола, если для него

$$\alpha = 9534 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad \beta = 643 \cdot 10^{-7}$$

$$(C_P)_{t=0} = 33,63 \quad \text{и} \quad \rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^* = 1,12782 \text{ г/мл}$$

8. Показать при помощи уравнений (III, 9) и (III, 10), что

$$C_P = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \quad (\text{а})$$

а на основании результатов решения примера 4, что

$$\frac{C_V}{C_P} = \frac{(\partial V / \partial P)_S}{(\partial V / \partial P)_T} \quad (\text{б})$$

9. Показать, что из формулы (а), выведенной при решении задачи 8, следует, что для идеального газа

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

где $k = C_P/C_V$.

10. Плотность жидкой серной кислоты (в г/мл) в интервале $0 - 76^\circ\text{C}$ выражается уравнением

$$\rho^* = 1,854 - 0,00098t$$

Найти при помощи уравнения (а) задачи 8, каким изменением температуры сопровождалось бы мгновенное повышение давления (на 1 атм) при $t = 25$, если зависимость удельной теплоты серной кислоты от температуры в интервале $10 - 45^\circ\text{C}$ выражается уравнением

$$\frac{C_P}{M} = 0,339 + 0,00038t$$

11. Зависимость плотности воды от температуры выражается следующими данными:

$t \dots$	40	50	60	70	80	90
$\rho, \text{ г/мл}$	0,9922	0,9881	0,9832	0,9778	0,9718	0,9653

Воспользовавшись уравнением (а) задачи 8, определить изменение температуры воды при адиабатном увеличении давления от $P_1 = 1$ до $P_2 = 100$, если $t = 65$ (влиянием P на ρ пренебречь).

Необходимые для расчета значения $(\partial V / \partial T)_P$ найти графическим дифференцированием. (Рекомендуемый масштаб: $1^\circ = 3 \text{ мм}$, $0,01 \text{ мл/г} = 50 \text{ мм}$).

12. Определить изменение энтропии при плавлении 1 г-атом сурьмы, если

$$t_{\text{пл}} = 630 \quad \text{и} \quad \Delta H_{\text{пл}} = 485$$

13. Чему равно изменение энтропии при сублимации 1 моль циклогексана, если $(\Delta H_{\text{пл}})_{280} = 628$, $(\Delta H_{\text{пар}})_{298} = 7983$?

Расчет вести на среднюю температуру.

14. Найти возрастание энтропии пропана на единицу объема при $t = -47,75$, если зависимость температуры кипения от давления (в мм) выражается уравнением

$$\lg P = 6,85658 - \frac{798,456}{248,581 + t}$$

15. Найти $(\partial S / \partial T)_P$ для хлористого кобальта при $T = 500$, если его молярная теплоемкость определяется уравнением

$$C_P = 14,41 + 14,60 \cdot 10^{-3} T$$

16. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г сернистого никеля от 20 до 80 °С, если средняя теплоемкость его в интервале 15—100° равна $\sim 11,33$ кал/(моль·град).

17. Показать, что уравнение изоэнтропы газа, для которого справедливо уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

имеет вид

$$T(V - b)^{R/C_V} = \text{const}$$

18. Показать, что если зависимость C_P от температуры передается уравнением (II, 9), то зависимость S от T выражается уравнением

$$S_{T_2} - S_{T_1} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

19. Считая окись углерода идеальным газом, найти ее молярную энтропию при $t = 200$ и $P = 50$, если ее энтропия при $t = 25$ и $P = 1$ равна 47,32 кал/(моль·град), а зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_P = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} T$$

20. Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль сернистого кадмия от $t_1 = -100$ до $t_2 = 0$, если для зависимости теплоемкости от температуры в интервале 138—299 °К предложено уравнение

$$C_P = 3,53 + 5,31 \cdot 10^{-3} T - 7,0 \cdot 10^{-5} T^2$$

21. Теплоемкость *o*-хлортолуола имеет следующие значения:

t	77,7	99,5	118,5	145
C_P , кал/(г·град)	0,3503	0,3595	0,3654	0,3756

Найти изменение энтропии при изобарном нагревании 1 моль *о*-хлортолуола от $t_1 = 90$ до $t_2 = 130$.

22. Показать, что изменение энтропии, вызванное изобарным повышением температуры от 298,2 °К до T , может быть выражено уравнением

$$S_T - S_{298} = \frac{H_T - H_{298}}{T} + \int_{298}^T \frac{H_T - H_{298}}{T^2} dT$$

Как воспользоваться этим уравнением для расчета $S_T - S_{298}$ по зависимости $H_T - H_{298}$ от T ?

23. На основании значений теплоемкости хлористого кадмия, полученных при высокой температуре, зависимость мольной энтальпии хлористого кадмия от температуры выражается следующими данными:

T	400	500	600	700	800
$H_T - H_{298}$	1780	3720	5750	7840	9900

Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль хлористого кадмия от $T_1 = 298,2$ до $T_2 = 800$.

Для расчета воспользоваться уравнением, выведенным при решении предыдущей задачи.

24. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г-атом кадмия от $t_1 = 25$ до $t_2 = 727$, если

$$t_{пл} = 321, \quad \Delta H_{пл} = 1460, \quad (C_p)_{Cd}^K = 5,46 + 2,466 \cdot 10^{-3} T \\ (C_p)_{Cd}^ж = 7,13$$

25. 1 моль идеального газа, занимающий объем 20 л, подвергается изотермическому расширению. Какому конечному объему соответствует изменение энтропии, равное 9,15?

26. На сколько изменится энтропия в результате изотермического изменения состояния 10 г криптона, если $V_1 = 50$ л, $P_1 = 1$ и $V_2 = 200$ л, $P_2 = 0,25$? (Криптон считать идеальным газом.)

27. 11,2 л азота нагревают от $t_1 = 0$ до $t_2 = 50$, одновременно давление уменьшается от $P_1 = 1$ до $P_2 = 0,01$; найти изменение энтропии, если $C_p \approx 7,0$. (Азот считать идеальным газом.)

28. Найти изменение энтропии при изотермическом ($t_{н.т.к} = 80$) сжатии паров бензола от $P_1 = 0,4$ до $P_2 = 1$ с последующими конденсацией и охлаждением жидкого бензола до $t = 60$, если $(\Delta H_{пар})_{н.т.к} = 7380$ и $(C_p/M)_{C_6H_6}^ж \approx 0,43$ ккал/(г·град). (Пары бензола считать идеальным газом.)

29. Показать, что при изотермическом смешении идеальных газов, находящихся под давлением P , энтропия меняется (в расчете на 1 моль смеси) на величину

$$-R \sum N_i \ln N_i$$

где N_i — мольная доля i -го компонента смеси.

30. Найти изменение энтропии при смешении 1 л водорода с 0,5 л метана, если компоненты и образующаяся смесь находятся при $t = 25$ и $P = 0,9$ и для них справедливы законы идеальных газов.

31. Найти изменение энтропии в процессе разделения 1 моль идеальной газовой смеси на компоненты (при постоянных P и T).

32. Найти изменение энтропии при дросселировании 1 моль идеального газа при $t = 25$ от $P_1 = 5$ до $P_2 = 1$.

33. Найти изменение энтропии в изолированной системе при изотермическом расширении 1 моль идеального газа от $V_1 = 50$ л до $V_2 = 100$ л для случаев:

- 1) обратимого расширения;
- 2) расширения в вакуум;
- 3) расширения, при котором производится 50% от максимальной возможной работы.

34. В сосуд, содержащий 1 л воды при $t = 20$, погружена железная пластинка весом 10 г, нагретая до 200°C . Чему равно изменение энтропии, если

$$(C_P)_{\text{Fe}} = 6,1; \quad (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^* = 18,0$$

35. Найти изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при $t_1 = 80$ с 10 кг воды при $t_2 = 20$. Удельную теплоемкость воды считать равной единице. Влиянием температуры на энтропию и теплоемкость пренебречь.

Произвести тот же расчет при помощи таблиц Вукаловича.

36. Имеются два тепловых источника, температуры которых соответственно равны 400 и 300°K , а теплоемкости постоянны и равны 25 и 30 .

1. Найти работу при обратимом выравнивании температур.
2. Чему была бы равна температура, если бы процесс протекал необратимо?

37. Найти изменение энтропии при соприкосновении содержимого двух сосудов, в одном из которых находится 0,5 моль жидкого бензола в равновесии с 0,5 моль кристаллического бензола, а в другом — 0,8 моль воды и 0,2 моль льда, если сосуды заключены в адиабатную оболочку. Необходимые для расчета данные приводятся в табл. 7.

Таблица 7

Вещество	$t_{\text{пл}}$	C_P^*	C_P^k	$\Delta H_{\text{пл}}$
C_6H_6	5,5		29,35	2 370
H_2O	0	18,03		1 436

38. Найти изменение энтропии в процессе конденсации 1 моль переохлажденного водяного пара при $P = 1$ и $t = 25$, если

$$\begin{aligned} P_{298} &= 0,03229 \text{ кгс/см}^2 \\ (\Delta H_{\text{пар}})_{298} &= 583,2 \text{ ккал/кг} \\ (\Delta H_{\text{пар}})_{373} &= 538,9 \text{ ккал/кг} \\ (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^r &= 8,025; \quad (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = 18,02 \end{aligned}$$

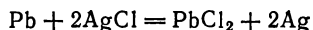
Величиной $(\partial V/\partial T)$ для воды пренебречь. Расчет произвести двумя способами.

39. Найти изменение энтропии в процессе обратимого сжижения 1 моль метана, если $P = 1$, начальная температура равна 25°C , а конечная температура равна $T_{\text{н.т.к.}}$ ($111,8^\circ\text{K}$);

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{111,8} = 1968; \quad (C_P)_{\text{CH}_4} = 7,8$$

На основании результатов решения вычислить работу сжижения метана, приняв к. п. д. равным 10%.

40. Найти изменение энтропии в процессе



если проведению этой реакции в гальваническом элементе при $t = 25$ отвечает $E = 0,4900 \text{ В}$, а теплоты образования PbCl_2 и AgCl соответственно равны $-85\,500$ и $-30\,300$.

Чему равна энтропия свинца при $t = 25$, если $S_{\text{AgCl}} = 23,0$; $S_{\text{PbCl}_2} = 32,6$ и $S_{\text{Ag}} = 10,2$? Полученный результат сравнить с табличным значением (15,49).

Вычислить изменение энтропии при проведении этой реакции в изолированной системе.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия U , энтальпия H , изохорный потенциал F и изобарный потенциал G . Убыль этих функций в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений определенной пары термодинамических параметров (соответственно S и V , S и P , T и V , T и P), равна работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления. Наибольшее практическое применение находят изохорный потенциал и особенно изобарный потенциал.

Изохорный потенциал* определяется уравнением

$$F = U - TS \quad (\text{III}, 21)$$

Изобарный потенциал** определяется уравнением

$$G = H - TS \quad (\text{III}, 21a)$$

* Термины-синонимы: энергия Гельмгольца, изотермический потенциал при постоянном объеме, изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия, полезная энергия, функция работы).

** Термины-синонимы: энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал, (термодинамический потенциал, свободная энтальпия).

Убыль функции F в соответствии с уравнением

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (\text{III, 22})$$

равна максимальной работе, совершаемой системой при условии, что в ней имеет место обратимый изотермический процесс, т. е.

$$-\Delta F = A_{\text{макс}} \quad (\text{III, 23})$$

Если, в частности, химическая реакция протекает в гальваническом элементе, то

$$-\Delta F = nE\mathfrak{F} + \int_1^2 P dV \quad (\text{III, 24})$$

где n — валентность; E — электродвижущая сила; \mathfrak{F} — число Фарадея.

Связь между тепловым эффектом соответствующего необратимого процесса и работой соответствующего обратимого процесса выражается уравнениями Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta F_{V,T} = \Delta U_V + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III, 25})$$

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_P + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III, 25a})$$

Элементарное изменение рассматриваемых функций определяется соответственно уравнениями

$$dF = -P dV - S dT \quad (\text{III, 26})$$

$$dG = V dP - S dT \quad (\text{III, 26a})$$

При необратимом процессе, протекающем при T , $V = \text{const}$, изохорный потенциал уменьшается и в момент достижения равновесия становится минимальным; при обратимом же изохорно-изотермическом процессе он не изменяется.

При необратимом процессе, протекающем при T , $P = \text{const}$, изобарный потенциал уменьшается и в момент достижения равновесия становится минимальным; при обратимом же изобарно-изотермическом процессе он не изменяется.

Все возможные случаи охватываются соотношениями:

$$dF_{V,T} \leq 0; \quad \Delta F_{V,T} \leq 0 \quad (\text{III, 27})$$

$$dG_{P,T} \leq 0; \quad \Delta G_{P,T} \leq 0 \quad (\text{III, 27a})$$

Термодинамические потенциалы являются одновременно характеристическими функциями, т. е. такими функциями состояния системы, через которые и (или) через производные которых (разных порядков) могут быть явно выражены термодинамические свойства системы: $U = \varphi(V, S)$; $H = \varphi(P, S)$, $F = \varphi(V, T)$ и $G = \varphi(P, T)$.

Примеры

1. Какой знак будет иметь величина ΔG для процессов

1) C_6H_6 (ж, $t=0$) \rightarrow C_6H_6 (к, $t=0$)

2) C_6H_6 (ж, $t=5,5$) \rightarrow C_6H_6 (к, $t=5,5$)

и

3) C_6H_6 (ж, $t=10$) \rightarrow C_6H_6 (к, $t=10$)

если $t_{пл} = 5,5^\circ$

Решение. Так как при $t=0$ и $t=10$ жидкий и кристаллический бензол не будут находиться в равновесии, ΔG_1 и ΔG_3 не будут равны нулю, а ΔG_2 ($t=5,5$) будет равно нулю.

В первом случае

$$\Delta G_1 = \int_{273,2}^{278,7} -S_{C_6H_6}^* dT + 0 + \int_{278,7}^{273,2} -S_{C_6H_6}^k dT$$

так как

$$S_{C_6H_6}^* > S_{C_6H_6}^k, \text{ то } \Delta G_1 < 0$$

т. е. устойчивой фазой будет кристаллический бензол.

В третьем случае

$$\Delta G_3 = \int_{283,2}^{278,7} -S_{C_6H_6}^* dT + 0 + \int_{278,7}^{283,2} -S_{C_6H_6}^k dT > 0$$

т. е. устойчивой фазой будет жидкий бензол.

2. При $t = -5^\circ$ давление насыщенного пара над кристаллическим бензолом равно 17,1 мм, а над переохлажденным жидким бензолом 19,8 мм.

Найти изменение изобарного потенциала в процессе отвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре. (Пары бензола считать идеальным газом.)

Решение. Проведем мысленно процесс в три стадии: 1) обратимо испарим бензол, 2) расширим пар до равновесного давления над кристаллической фазой и 3) сконденсируем его в кристаллическую фазу. Тогда

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Так как первая и третья стадии при $P, T = \text{const}$ протекают обратимо, то

$$\Delta G_1 = 0 \text{ и } \Delta G_3 = 0$$

Но ΔG_2 в соответствии с уравнением (III, 26а) определяется величиной

$$\int_1^2 V dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP$$

следовательно,

$$\Delta G = 4,575 \cdot 268,2 \lg \frac{17,1}{19,8} = -78,1$$

Результат указывает на необратимость рассмотренного процесса.

3. Найти Q , A , ΔU , ΔS , ΔH , ΔF и ΔG в процессе обратимого парообразования 1 моль воды при $P = 0,15$ кгс/см². Для расчета использовать следующие данные: $t_{\text{кип}} = 53,6$; $V^r = 10,21$ м³/кг, $V^{\text{ж}} = 0,0010137$ м³/кг; $\Delta H_{\text{пар}} = 567,0$ ккал/кг.

Решение:

$$Q = 567,0 \cdot 18,016 = 10\,215$$

$$A = P(V^r - V^{\text{ж}}) = \frac{0,15 \cdot 10^4 (10,21 - 0,00101) \cdot 18,016}{426,9} = 646$$

$$\Delta U = Q - A = 10\,215 - 646 = 9\,569$$

$$\Delta H = Q = 10\,215$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{10\,215}{53,6 + 273,2} = 31,26$$

$$\Delta F = -A = -646$$

$$\Delta G = 0$$

4. Показать, что для идеального газа

$$1) \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = -S - R$$

и

$$2) \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = -V$$

Решение. Так как при переменных P и T характеристической функцией является G , воспользуемся уравнением (III, 21a). Сочетая его с уравнениями (III, 21) и (I, 2), получим

$$F = G - PV$$

Из этого уравнения следует

$$1) \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

или в соответствии с уравнениями Менделеева — Клапейрона и (III, 26a)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = -S - P \frac{R}{P} = -S - R$$

Из него же следует:

$$2) \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V$$

или в соответствии с уравнениями Менделеева — Клапейрона и (III, 26a)

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

Задачи

1. Показать, что уменьшение изохорного потенциала с возрастанием температуры при постоянном объеме равно энтропии, а уменьшение изохорного потенциала с возрастанием объема при постоянной температуре равно давлению.

2. Показать, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

3. Чему равна производная, взятая от изменения изобарного потенциала по давлению при $T = \text{const}$?

Какой физический смысл имеет эта величина?

4. Какой вид примут для идеального газа уравнения (III, 26) и (III, 26a)?

5. На основании решения задачи 4 найти разницу между ΔF и ΔG для идеального газа при изотермическом процессе.

6. Для расчета сжимаемости жидкости при $T = \text{const}$ можно воспользоваться уравнением Бирона

$$\frac{V}{M} = A + \frac{B}{C + P}$$

где A , B и C — коэффициенты, которые, при небольшом интервале давлений, можно считать зависящими только от температуры.

Найти: 1) уравнение, выражающее влияние P на G ;

2) изменение изобарного потенциала при сжатии 1 кг этилового спирта от 1 до 500 атм, если для этилового спирта до давления 1000 ÷ 1300 атм

$$A = 0,7598; \quad B = 425,89; \quad C = 1779,3$$

7. Найти ΔG при сжатии 1 моль жидкого четыреххлористого углерода от $P_1 = 1$ до $P_2 = 10$ при $t = 0$, если плотность его при $t = 0$ равна 1,63255 г/мл. Сжимаемостью четыреххлористого углерода в указанном интервале давлений пренебречь.

8. Найти ΔG для процессов:

1) C_6H_6 (ж, $P = 1$) = C_6H_6 (г, $P = 0,9$)

2) C_6H_6 (ж, $P = 1$) = C_6H_6 (г, $P = 1$)

3) C_6H_6 (ж, $P = 1$) = C_6H_6 (г, $P = 1,1$)

если $t_{\text{н. т. к.}} = 80,1$. (Пары бензола считать идеальным газом.)

Какие выводы можно сделать о направлении процессов, если исходить из полученных результатов?

9. Найти ΔG и ΔF для процесса, в котором 1 моль жидкого бензола, находящегося при $t = 99,9$ и $P = 15$, изотермически превращается в насыщенный пар; при этой температуре изотермический коэффициент сжатия $\beta = 187 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$, плотности кипящей жидкости и насыщенного пара соответственно равны 0,7927 и 0,0047 мг/л, а зависимость давления пара от температуры выражается уравнением (P в мм)

$$\lg P = -\frac{0,05223}{T} A + B$$

где

$$A = 32\,295; \quad B = 7,6546$$

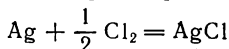
Плотность жидкого бензола при $t = 99,9$, экстраполированная на $P = 0$, равна примерно 0,9 г/мл.

10. Минимальная работа, необходимая для обратимого изотермического разделения 1 моль бинарного идеального раствора на чистые компоненты (считая пары идеальными газами и пренебрегая объемом жидкости), выражается уравнением

$$A_{\text{мин}} = RT [N_1 \ln N_1 + (1 - N_1) \ln (1 - N_1)]$$

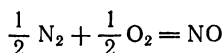
Найти работу разделения эквимольного раствора при $t = 25$.

11. Э. д. с. элемента, в котором протекает реакция



при $t = 17$ равна 1,132 В. Найти ΔG и ΔF . Объемом Ag и AgCl пренебречь. (Хлор считать идеальным газом.)

12. Энтропии азота, кислорода и окиси азота при $t = 25$ и $P = 1$ соответственно равны 45,78; 49,06 и 50,34 кал/(моль·град). Найти ΔG при $t = 200$ и $P = 1$ для реакции



если при $P = 1$ $\Delta G_{298} = 20\,660$. Считать, что скорость изменения ΔG с T в интервале 298—473 °К не меняется.

13. При $t = 25$ энтропия ромбической серы равна 7,62, а энтропия моноклинической серы равна 7,78 кал/(г·атом·град). Теплоты сгорания соответственно равны —70 940 и —71 020 кал/моль.

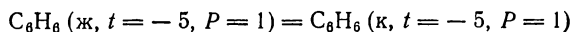
Найти ΔG и ΔF для процесса

$$S(\text{ромб}) = S(\text{монокл})$$

Пренебречь в первом приближении различием плотностей ромбической и моноклинической серы.

Какой вывод можно сделать из найденного результата?

14. Пользуясь результатами решения примера 4, найти изменение энтальпии в процессе



если $\Delta S = -8,48$ (см. решение примера 13, стр. 63).

Результат расчета сопоставить со значением, найденным термодинамически (-2360 кал/моль, см. решение того же примера).

15. Вычислить A , Q , ΔH , ΔU , ΔS , ΔF и ΔG для изотермического сжатия идеального газа от $P_1 = 0,05$ до $P_2 = 0,1$ при $t = 500$.

16. Докажите справедливость следующих соотношений:

$$U = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (a)$$

$$dG = V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left[V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - S \right] dT \quad (б)$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (в)$$

$$C_P - C_V = -T \frac{(\partial^2 F / \partial T \partial V)^2}{(\partial^2 F / \partial V^2)_T} \quad (г)$$

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (д)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (е)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (ж)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (з)$$

17. Показать, что для идеального газа

$$1) \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = -S + R$$

$$2) \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = -P$$

Для решения воспользоваться понятием о характеристических функциях.

18. Показать, что H является характеристической функцией при переменных P и S .

* См. уравнение (г) в условии задачи 6, стр. 68.

ГЛАВА IV

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

1. СООТНОШЕНИЯ ДАВЛЕНИЕ — ОБЪЕМ — ТЕМПЕРАТУРА — СОСТАВ

Взаимосвязь между P , V и T для газа при умеренных давлениях может быть найдена по уравнениям Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{IV}, 1) *$$

и Бертелло

$$PV = RT \left[1 + \frac{9PT_{\text{кр}}}{128TP_{\text{кр}}} \left(1 - 6 \frac{T_{\text{кр}}^2}{T^2} \right) \right] \quad (\text{IV}, 2)$$

при высоких давлениях — по уравнению Битти — Бриджмена

$$PV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad (\text{IV}, 3)$$

при очень высоких давлениях — по уравнению Розена

$$PV = A + BP + CT \quad (\text{IV}, 4)$$

Сжимаемость газа рассчитывается по экспериментальным данным на основании значения коэффициента сжимаемости

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{IV}, 5)$$

Взаимосвязь между P , V , T и составом газовых смесей определяется несколькими способами, например:

1) сочетанием закона аддитивности парциальных давлений (закон Дальтона)

$$P = \sum P_i \quad \text{или} \quad P_i = N_i P \quad (\text{IV}, 6)$$

с уравнением состояния чистого газа;

2) сочетанием закона аддитивности парциальных объемов (закон Амага)

$$V = \sum V_i \quad \text{или} \quad V_i = N_i V \quad (\text{IV}, 7)$$

с уравнением состояния чистого газа;

* Необходимые для расчета константы a и b приведены в Приложении VII, а значения $P_{\text{кр}}$ и $t_{\text{кр}}$ — в Приложении VIII.

3) комбинированием констант уравнения состояния чистого газа; так, можно воспользоваться уравнением (IV, 3), в котором

$$A_0 = \left[\sum N_i \sqrt{(A_0)_i} \right]^2 \quad a = \sum N_i a_i$$

$$B_0 = \sum N_i (B_0)_i \quad b = \sum N_i b_i \quad c = \sum N_i c_i \quad (\text{IV, 8})$$

4) по коэффициенту сжимаемости газовых смесей;

5) по уравнениям состояния газовых смесей, в частности по уравнению Барлетта

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + \dots \quad (\text{IV, 9})$$

6) по уравнению Кричевского — Казарновского, которое для бинарных смесей принимает следующий вид:

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + a N_1 N_2 (P_1^\circ - P_2^\circ) \quad (\text{IV, 10})$$

В уравнениях (IV, 9) и (IV, 10) P , P_1° и P_2° берутся при одном и том же мольном объеме (равном мольному объему смеси).

Расчет соотношений $P - V - T$ и $P - V - T - N$ см. также в разд. 1 гл. VI (стр. 144).

Примеры

1. Установить при помощи уравнения (IV, 1), какой объем должен занимать 1 кг метана, чтобы при $t = 0$ его давление составляло 400 атм.

Результат решения сопоставить с расчетом по уравнению Менделеева — Клапейрона и со значением $V = 58,52$, найденным экспериментально.

Решение. Расчет осуществляем методом подбора. Для ориентировки примем

$$V = \frac{RT}{P} + a = \frac{82,06 \cdot 273,2}{400} + 42,78 = 56,05 + 42,78 = 98,83$$

тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{98,83 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{98,83^2} = 168,2$$

что ниже заданного давления.

Примем $V = 60$; тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{60 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{60^2} = 673$$

что значительно превышает заданное давление.

Примем $V = 70$; тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{70 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{70^2} = 361,6$$

что ниже заданного значения.

Примем $V = 65$; тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{65 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{65^2} = 473,1$$

Интерполяцией по графику $V - P$ (рис. 7) находим $V \approx 67,9$, что отличается от экспериментального значения на 16%. Столь значительное отклонение обусловлено тем, что давление очень велико.

Объем 1 кг метана равен

$$\frac{67,9}{16,04} \cdot \frac{1\,000}{1\,000} = 4,23 \text{ л}$$

Расчет по уравнению Менделеева — Клапейрона дает

$$V = \frac{82,06 \cdot 273,2}{400} = 56,05$$

что отличается от экспериментального значения на 4,2%.

Рис. 7.

Хорошее совпадение значения, рассчитанного по менее точному уравнению, с опытным обусловлено тем, что при давлениях, близких к $P = 400$, изотерма $PV = \varphi(P)$ ($t = 0$) для метана проходит вблизи горизонтали $PV = \varphi(P)$ идеального газа.

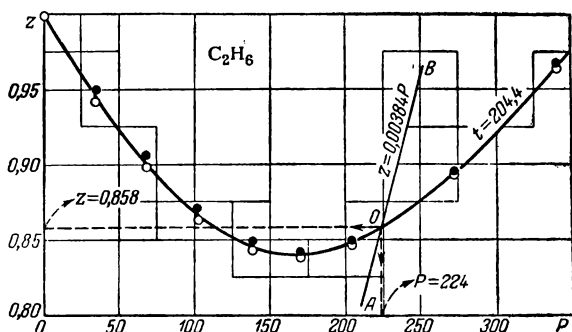


Рис. 8.

2. Используя данные по сжимаемости этана при $t = 204,4$, приведенные на рис. 8, найти давление в резервуаре емкостью $0,5 \text{ м}^3$, если в нем хранится 100 кг этана.

Решить ту же задачу графическим путем.

Решение. Мольный объем равен

$$v = \frac{0,5 \cdot 1\,000 \cdot 1\,000}{100 \cdot 1\,000} = 150,3$$

$$\frac{30,07}{30,07}$$

поэтому в соответствии с уравнением (IV, 5)

$$P = \frac{82,06 \cdot 477,6}{150,3} \cdot z = 260,7z$$

Расчет осуществляем методом последовательных приближений. Для ориентировки примем

$$z = 1$$

тогда $P = 260,7$; на рис. 8 этому давлению соответствует $z = 0,888$, что отличается от принятого значения.

Примем $z = 0,86$; тогда $P = 224,2$; на рис. 8 $z = 0,858$.

Окончательно принимаем

$$P = 224$$

Графическое решение: перепишем найденное уравнение, связывающее P и z , в виде

$$z = 0,00384P$$

Этому уравнению отвечает прямая линия AB (рис. 8); она пересекает изотерму $z = \varphi(P)$ в точке, где $z = 0,858$ и $P = 224$ (точка O).

3. На основании приведенных ниже данных найти температуру в резервуаре емкостью 20 л, в котором находится 5 кг пропана под давлением 100 атм.

$t \dots \dots \dots$	100	107,8	125	150	200	253,2	297,3	336,2
$z_{P=100} \dots \dots$	0,3563	0,3696	0,3913	0,4726	0,6642	0,7932	0,8603	0,8962

Решение. В соответствии с уравнением (IV, 5)

$$T = \frac{PV}{zR} = \frac{100 \cdot \frac{20}{5 \cdot 1000}}{z \cdot 0,08206} = \frac{215}{z} \quad \text{или} \quad z = \frac{215}{T}$$

Теперь по приведенным в условии данным строим график $z = \varphi(t)$ (рис. 9; кривая KL). На него наносим кривую, отвечающую найденному уравнению (кривая AB). Пересечение этих кривых дает искомый результат

$$t = 157^\circ \text{C}$$

Если бы при указанных условиях пропан обладал свойствами идеального газа ($z = 1$), то температура равнялась бы 215°K (-58°C).

4. До какого давления следует сжать смесь, содержащую азот и водород в соотношении 1:3, чтобы при $t = 0^\circ \text{C}$ $V = 54,6$?

Расчет произвести по уравнению, найденному совместным решением уравнений (IV, 1) и (IV, 7).

Результат расчета сопоставить с экспериментальной величиной $P = 600$.

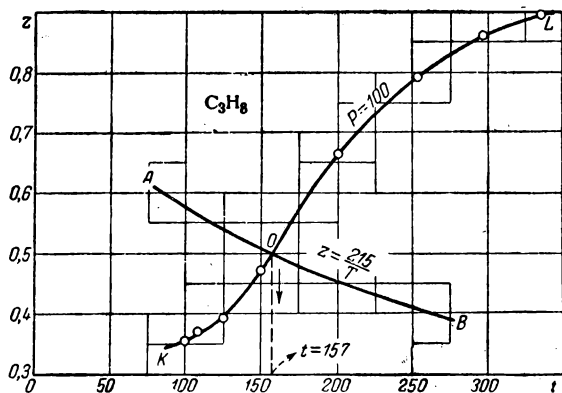


Рис. 9.

Решение. Так как

$$V = N_1 V_1^\circ + N_2 V_2^\circ$$

где V_1° и V_2° — мольные объемы чистых компонентов при давлении, равном давлению смеси

то

$$54,6 = 0,25V_{N_2}^\circ + 0,75V_{H_2}^\circ$$

или

$$V_{H_2}^\circ = 72,8 - 0,333V_{N_2}^\circ$$

Расчет сводится к отысканию таких значений $V_{N_2}^\circ$ и $V_{H_2}^\circ$, подстановка которых в уравнение (IV, 1) давала бы $P_{N_2}^\circ = P_{H_2}^\circ$; осуществим его подбором (см. табл. 8).

Таблица 8

Принимаемое значение $V_{N_2}^\circ$	Получаемые значения		
	$V_{H_2}^\circ$	$P_{N_2}^\circ$	$P_{H_2}^\circ$
55	54,48	921,4	721,6
60	52,82	673,2	767,2
57	53,82	803,5	739,0
58,5	53,32	732,6	752,8

Затем строим график $P_{H_2}^\circ - P_{N_2}^\circ$ (рис. 10) и находим точку, в которой

$$P_{H_2}^\circ = P_{N_2}^\circ = 749$$

что отличается от экспериментального значения на 24,8%.

Столь значительное отклонение обусловлено прежде всего неточностью уравнения (IV, 1) при очень больших давлениях.

5. Зависимость мольных объемов метана и водорода от давления при $t = 0$ передается следующими данными:

P	80	120	160	200	250	300	400	500	600
$V_{\text{CH}_4}^\circ$. . .	229,0	141,2	103,4	85,31	73,31	66,44	58,52	54,05	51,09
$V_{\text{H}_2}^\circ$						90,17	71,70	60,52	53,13

Под каким давлением должна находиться смесь, состоящая из 33,1% метана и 66,9% водорода, чтобы 1 моль ее при $t = 0$ занимал объем 58,72 мл? Расчет произвести по коэффициенту сжимаемости смеси, используя уравнение (IV, 7).

Результат расчета сравнить с опытным значением (500 атм).

Решение. Приведенные в условии примера значения объемов пересчитываем по уравнению (IV, 5) на z_{CH_4} и z_{H_2} ; получаем следующие результаты:

P	80	120	160	200	250	300	400	500	600
z_{CH_4} . . .	0,817	0,756	0,738	0,761	0,817	0,889	1,041	1,205	1,367
z_{H_2}						1,207	1,279	1,350	1,422

Затем наносим на график изотермы $z = \varphi(P)$ (рис. 11) и методом последовательных приближений находим при помощи чертежа давление газовой смеси.

Примем $P = 500$; тогда $z_{\text{CH}_4} = 1,2055$ и $z_{\text{H}_2} = 1,350$ поэтому

$$z = N_{\text{CH}_4} \cdot z_{\text{CH}_4} + N_{\text{H}_2} \cdot z_{\text{H}_2} = 0,331 \cdot 1,2055 + 0,669 \cdot 1,350 = 1,301$$

и

$$P = \frac{zRT}{V} = \frac{1,301 \cdot 82,06 \cdot 273,2}{58,72} = 496,7$$

что отличается от принятого значения.

Если считать $P = 490$, то

$$z = 0,331 \cdot 1,188 + 0,669 \cdot 1,343 = 1,292$$

и

$$P = \frac{1,292 \cdot 82,06 \cdot 273,2}{58,72} = 493,3$$

что также не совпадает с принятым значением P .

Допустим, что $P = 480$; тогда

$$z = 0,331 \cdot 1,173 + 0,669 \cdot 1,336 = 1,282$$

и

$$P = 489,5$$

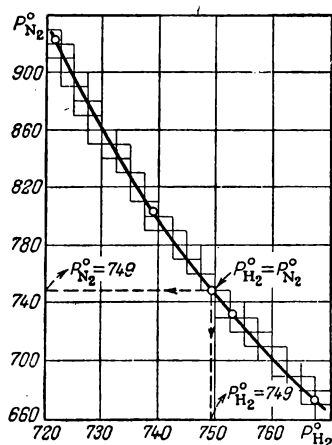


Рис. 10.

Интерполяцией находим окончательное значение

$$P \approx 495,3$$

что отличается от опытного на 0,94 %.

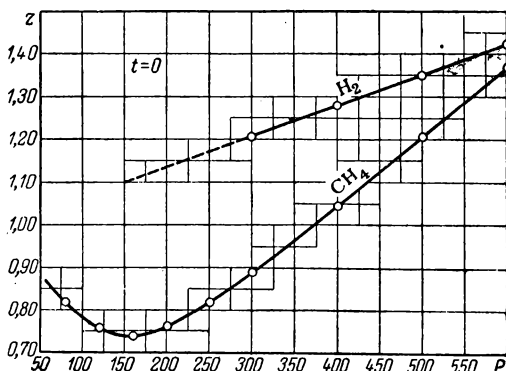


Рис. 11.

6. Решить пример 5, используя коэффициент сжимаемости смеси и уравнение (IV, 6). Для расчета воспользоваться коэффициентами сжимаемости метана и водорода, приведенными на рис. 11.
Решение.

$$V_{\text{CH}_4}^{\circ} = \frac{58,72}{0,331} = 177,4 \quad \text{и} \quad V_{\text{H}_2}^{\circ} = \frac{58,72}{0,669} = 87,77$$

В соответствии с уравнением (IV, 5)

$$z_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot 177,4}{82,06 \cdot 273,2} = 0,007913 P_{\text{CH}_4}$$

и

$$z_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot 87,77}{82,06 \cdot 273,2} = 0,003915 P_{\text{H}_2}$$

Примем $P_{\text{CH}_4} = 80$; тогда

$$\begin{array}{ll} \text{по рис. 11} & z_{\text{CH}_4} = 0,817 \\ \text{по уравнению (IV, 5)} & z_{\text{CH}_4} = 0,633 \end{array}$$

Примем $P_{\text{CH}_4} = 120$; тогда

$$\begin{array}{ll} \text{по рис. 11} & z_{\text{CH}_4} = 0,756 \\ \text{по уравнению (IV, 5)} & z_{\text{CH}_4} = 0,9496 \end{array}$$

Примем $P_{\text{CH}_4} = 100$; тогда

$$\begin{array}{ll} \text{по рис. 11} & z_{\text{CH}_4} = 0,782 \\ \text{по уравнению (IV, 5)} & z_{\text{CH}_4} = 0,7913 \end{array}$$

По полученным значениям P и z_{CH_4} строим кривые зависимости z_{CH_4} от P , найденной по рис. 11 и по уравнению (IV, 5); пересечение этих кривых отвечает искомым значениям

$$z_{\text{CH}_4} = 0,786 \text{ и } P_{\text{CH}_4} = 99,3$$

Предположим, что $P_{\text{H}_2} = 400$; тогда

$$\text{по рис. 11} \quad z_{\text{H}_2} = 1,279$$

$$\text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{\text{H}_2} = 1,566$$

Примем $P_{\text{H}_2} = 300$; тогда

$$\text{по рис. 11} \quad z_{\text{H}_2} = 1,207$$

$$\text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{\text{H}_2} = 1,174$$

Примем $P_{\text{H}_2} = 350$; тогда

$$\text{по рис. 11} \quad z_{\text{H}_2} = 1,242$$

$$\text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{\text{H}_2} = 1,370$$

Графической интерполяцией (см. выше) получаем

$$z_{\text{H}_2} = 1,215 \text{ и } P_{\text{H}_2} = 310,3$$

Следовательно,

$$P = 99,3 + 310,3 = 409,6$$

что отличается от экспериментального значения на 18,1%.

Сравнение результатов решения примеров 5 и 6 показывает, что для рассматриваемой смеси в заданных условиях справедливо уравнение (IV, 7) и что точность уравнения (IV, 6) недостаточна.

7. Рассчитать при помощи уравнения (IV, 9) давление, под которым при $t = 0$ должна находиться смесь, состоящая из 33,1% метана и 66,9% водорода, для того, чтобы $V = 58,72$.

Для расчета воспользоваться следующими данными по сжимаемости метана и водорода при $t = 0$:

P	250	300	400	500	600	700
$V_{\text{CH}_4}^\circ$. . .	73,31	66,44	58,52	54,05	51,09	
$V_{\text{H}_2}^\circ$			71,70	60,52	53,13	47,91

Результат решения сравнить с экспериментальным значением $P = 500$ и с результатом решения примеров 5 и 6.

Решение. Наносим значения $V_{\text{CH}_4}^\circ$ и $V_{\text{H}_2}^\circ$ на график (рис. 12) и интерполяцией находим, что при $V = 58,72$

$$P_{\text{H}_2}^\circ = 519 \text{ и } P_{\text{CH}_4}^\circ = 396$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IV, 9)

$$P = 519 \cdot 0,669 + 396 \cdot 0,331 = 478,3$$

что отличается от опытного значения на 4,3%.

8. Давления азота, водорода и азото-водородной смеси (1:3), рассчитанные при одинаковых плотностях по соответствующим коэффициентам сжимаемости, равны

ρ	0,0010	0,0010	0,0018	0,0018
t	-100	-50	0	100
$P_{N_2}^\circ$	377	170	631	1 013
$P_{H_2}^\circ$	367	214	567	782
P	369	207	578	818

Найти: 1) уравнение (IV, 10) для азото-водородной смеси; 2) давление смеси, отвечающее при $t = 0$ ее мольным объемам 57,82; 54,60; 49,54 и 45,75 мл.

Для расчета воспользоваться экспериментальными данными по сжимаемости азота и водорода при $t = 0$

P	500	600	800	1 000
z_{N_2}	1,3885	1,5214	1,7959	2,0641
z_{H_2}	1,3500	1,4226	1,5665	1,7101

Результаты расчета сопоставить с экспериментальными данными, соответственно равными 550, 600, 700 и 800 атм.

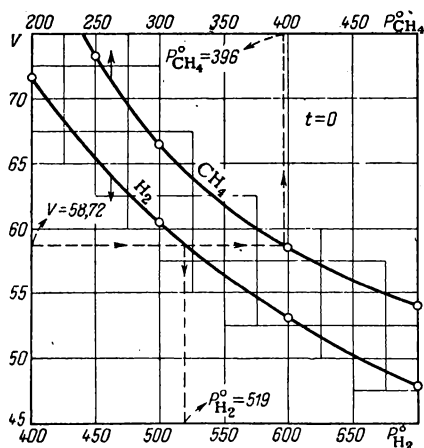


Рис. 12.

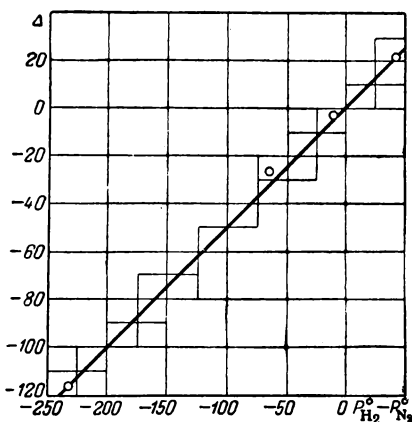


Рис. 13.

Решение. 1) По приведенным данным вычисляем:

$$\Delta = \frac{P - (0,25P_{N_2}^\circ + 0,75P_{H_2}^\circ)}{0,25 \cdot 0,75}$$

в зависимости от $P_{H_2}^\circ - P_{N_2}^\circ$. Получаем следующие величины:

$P_{H_2}^\circ - P_{N_2}^\circ$	44	-10	-64	-231
Δ	21,3	-2,7	-26,7	-116,0

Далее строим график в координатах $\Delta = \varphi(P_{H_2}^\circ - P_{N_2}^\circ)$ (рис. 13). Через полученные точки (и через начало координат) проводим прямую; тангенс угла наклона ее равен

$$a \approx 0,5$$

Следовательно, уравнение (IV, 10) примет вид

$$P = 0,25 \cdot P_{H_2}^\circ + 0,75 \cdot P_{N_2}^\circ + 0,5 N_{H_2} \cdot N_{N_2} (P_{H_2}^\circ - P_{N_2}^\circ)$$

2) Вычисляя по приведенным в условии коэффициентам сжимаемости азота и водорода молярные объемы последних при ука-

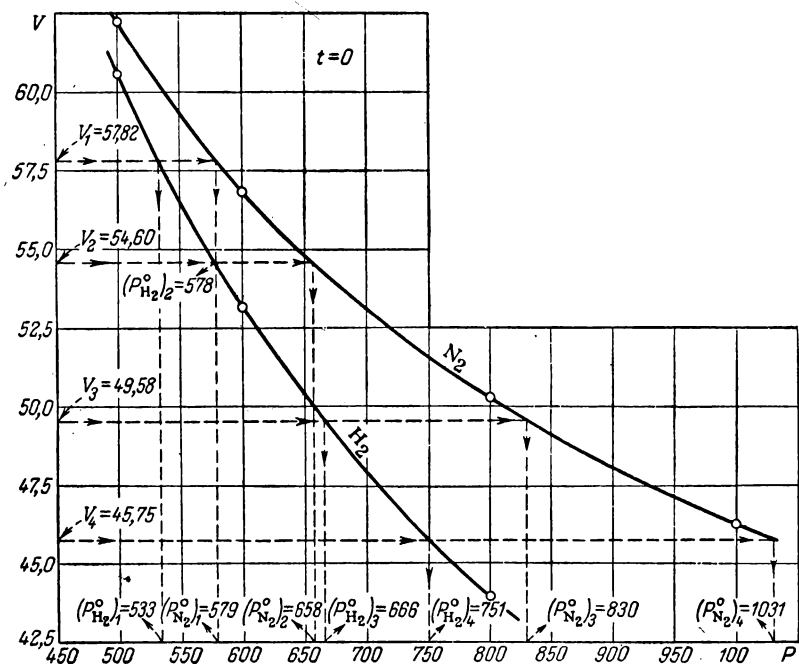


Рис. 14.

занных давлениях, строим график (рис. 14). Проведя затем изохоры, отвечающие указанным в условии примера молярным объемам смеси, находим:

V	57,82	54,60	49,54	45,75
$P_{N_2}^\circ$	579	658	830	1 031
$P_{H_2}^\circ$	533	578	666	751

Затем вычисляем по найденному уравнению давление смеси:

$$P_{V=57,82} = 0,25 \cdot 579 + 0,75 \cdot 533 + 0,5 \cdot 0,188 (-46) = 540,2$$

$$P_{V=54,60} = 0,25 \cdot 658 + 0,75 \cdot 578 + 0,5 \cdot 0,188 (-80) = 590,5$$

$$P_{V=49,54} = 0,25 \cdot 830 + 0,75 \cdot 666 + 0,5 \cdot 0,188 (-164) = 691,6$$

$$P_{V=45,75} = 0,25 \cdot 1031 + 0,75 \cdot 751 + 0,5 \cdot 0,188 (-280) = 794,7$$

Средняя ошибка расчета составляет 1,31%.

Задачи

1. Найти при помощи уравнений (IV, 1) и (IV, 2) давление, под которым находится метан при $t = 25$, если $V = 267$.

Результат сопоставить со значением, вычисленным по уравнению Менделеева — Клапейрона и с опытным значением $P = 80$.

2. Какой вид будет иметь график, если в координатах $P - T$ нанести изохоры для газа, следующего уравнению (IV, 1)?

3. Одним из предельных условий, которым должно удовлетворять любое уравнение состояния реального газа, является условие

$$\lim_{1/T \rightarrow 0} \frac{V}{T} = \frac{R}{P}$$

Показать, что уравнение (IV, 1) удовлетворяет ему.

4. Показать, что при небольших давлениях уравнение (IV, 1) можно применять в форме

$$PV = RT(1 - BP), \quad \text{где } B = \frac{1}{RT} \left(\frac{a}{RT} - b \right)$$

При помощи этого уравнения осуществить расчет, предложенный в задаче 1; результаты расчета сравнить с результатом решения указанной задачи.

5. Критическая точка является точкой перегиба на изотерме $P - V$.

1. Найти значения критических параметров, если для вещества справедливо уравнение (IV, 1).

2. Показать, что константы этого уравнения состояния равны

$$a = \frac{27R^2T_{кр}^2}{64P_{кр}}; \quad b = \frac{RT_{кр}}{8P_{кр}}$$

6. Уравнение (IV, 2) в первоначальной форме имело вид

$$\left(P + \frac{a}{TV^2} \right) (V - b) = RT$$

где

$$a = \frac{16}{3} P_{кр} \cdot V_{кр}^2 \cdot T_{кр}; \quad b = \frac{1}{4} V_{кр}; \quad R = \frac{32}{9} \frac{P_{кр} \cdot V_{кр}}{T_{кр}}$$

В результате каких допущений из уравнения, приведенного в условии настоящей задачи, получится уравнение (IV, 2)?

7. Под каким давлением находится метанол, если его плотность при $t = 270$ равняется $0,09$ г/мл?

Расчет произвести по уравнению (IV, 3). Для метанола получены следующие константы уравнения (IV, 3): $A_0 = 33,309$; $a = 0,092463$; $B_0 = 0,60362$; $b = 0,099268$ и $c = 320\,310$ ($R = 0,08206$).

Результат сопоставить с экспериментальным значением $P = 81,90$.

8. Наряду с коэффициентом сжимаемости, определяемым уравнением (IV, 5), применяется также коэффициент сжимаемости, определяемый формулой:

$$z' = \frac{PV}{P_0V_0}$$

где (P_0V_0) — произведение PV при $t = 0$ и $P = 1$.

Найти уравнение, связывающее z и z' .

9. Для водорода уравнение (IV, 4) можно записать следующим образом (см. задачу 8):

$$z' = 0,990 + 0,721 \cdot 10^{-3}P + 0,376 \cdot 10^{-2}t$$

Найти V_{H_2} при $P = 1000$ и $t = 25$.

Результат расчета сравнить с опытным значением $V = 48,82$.

10. При помощи данных, полученных при решении задачи 5, определить, чему должен равняться коэффициент сжимаемости z в критической точке, если для газа справедливо уравнение (IV, 1).

Результат решения сопоставить с расчетом по уравнению (IV, 5) на основании приводимых ниже данных (значения $P_{кр}$ и $t_{кр}$ — см. Приложение VIII).

Вещество	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	CO	CO ₂	Cl ₂	Ne	O ₂	SO ₃
$V_{кр}$	99,2	137	134	89,9	96,1	124	41	74,3	126

11. Покажите, что если для газовой смеси справедливы уравнения (IV, 1) и (IV, 6), то

$$P = RT \sum \frac{N_i}{V - N_i b_i} - \frac{1}{V^2} \sum a_i N_i^2$$

12. До какого давления следует сжать 1 моль азото-водородной смеси (1 : 3), чтобы объем ее при $t = 0$ составил $54,6$ мл?

Расчет произвести по уравнению, найденному при решении предыдущей задачи.

Результат расчета сопоставить с величиной, полученной в предположении идеальности смеси, и с результатом решения примера 4. Опытное значение равно 600 атм.

13. Определить давление, под которым должен находиться 1 моль смеси, состоящей из 53% метана и 47% азота, чтобы при $t = 100$ объем ее был равен 159 мл. Расчет произвести при помощи

уравнения (IV, 8), если $(A_0)_{\text{CH}_4} = 2,2769$; $a_{\text{CH}_4} = 18,55 \cdot 10^{-3}$; $(B_0)_{\text{CH}_4} = 55,87 \cdot 10^{-3}$; $b_{\text{CH}_4} = -15,87 \cdot 10^{-3}$; $c_{\text{CH}_4} = 128\,300$; и $(A_0)_{\text{N}_2} = 1,3445$; $a_{\text{N}_2} = 26,17 \cdot 10^{-3}$; $(B_0)_{\text{N}_2} = 50,46 \cdot 10^{-3}$; $b_{\text{N}_2} = -6,91 \cdot 10^{-3}$; $c_{\text{N}_2} = 42\,000$ ($R = 0,08206$).

Результат расчета сопоставить с экспериментальным значением $P = 200$.

14. Найти давление, под которым находится смесь, состоящая из 64,4% водорода, 25,0% азота и 10,6% метана, если при $t = 0$ ее объем отвечает значению $z' = 1,3653$ (см. задачу 8).

Для тройной смеси уравнение (IV, 10) примет вид

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + P_3^\circ N_3 + a_{1,2} N_1 N_2 (P_1^\circ - P_2^\circ) + \\ + a_{2,3} N_2 N_3 (P_2^\circ - P_3^\circ) + a_{1,3} N_1 N_3 (P_1^\circ - P_3^\circ)$$

Коэффициенты уравнения (IV, 10) для бинарных смесей равны: $a_{\text{N}_2, \text{H}_2} = 0,468$; $a_{\text{N}_2, \text{CH}_4} = 0,464$ и $a_{\text{H}_2, \text{CH}_4} = 0,560$.

Сжимаемость чистых водорода, азота и метана выражается следующими данными:

P	100	200	300	400
z'_{H_2}	1,0639	1,1336	1,2045	1,2775
z'_{N_2}	0,9848	1,0355	1,1335	1,2557
z'_{CH_4}	0,7845	0,7631	0,8886	1,0468
P	500	600	800	1 000
z'_{H_2}	1,3500	1,4226	1,5665	1,7101
z'_{N_2}	1,3885	1,5214	1,7959	2,0641
z'_{CH_4}	1,2086	1,3709	1,6894	2,0000

Результат расчета сопоставить с вычисленным по уравнению (IV, 9) и с опытным значением $P = 500$.

2. ФУГИТИВНОСТЬ*

Методы расчета фугитивности основаны на интегрировании уравнений

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT} \quad (\text{IV, 11})$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{H^* - H}{RT^2} \quad (\text{IV, 12})$$

выражающих зависимость фугитивности от давления и температуры. В уравнении (IV, 12) величина $H^* - H$ равна изменению моль-

* Термины-синонимы: летучесть (фугитивность, фугасность, обобщенная летучесть, рассеиваемость).

ной энтальпии при расширении газа от данного до бесконечно малого давления.

Для графического расчета служит уравнение

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP \quad (\text{IV, 13})$$

где

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V \quad (\text{IV, 14})$$

Величина $\int_0^P \alpha dP$ определяется либо как площадь, ограниченная изобарой P и изотермами идеального и реального газов (вплоть до их пересечения), либо, что удобнее, как площадь под изотермой $\alpha = \varphi(P)$, ограниченная осью ординат и изобарой P .

Аналитический метод расчета фугитивности основан на вычислении $\int_1^2 V dP$ в уравнении (IV, 11) при помощи того или иного уравнения состояния, причем в тех случаях, когда зависимость V от P удобнее заменить зависимостью P от V , можно воспользоваться соотношением

$$\ln f = \ln P^* + \frac{1}{RT} \left(PV - RT - \int_{V_\infty}^V P dV \right) \quad (\text{IV, 15})$$

где V_∞ — мольный объем при бесконечно малом давлении P^* .

При сравнительно небольших давлениях для расчета фугитивности применяют приближенное уравнение

$$f = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}} = Pz \quad (\text{IV, 16})$$

где z — коэффициент сжимаемости.

Фугитивность жидкостей и твердых тел, находящихся в равновесии с паром, равна фугитивности пара; пересчет на другое давление осуществляется путем интегрирования уравнения (IV, 11) в пределах от $P_{\text{нас. пара}}$ до данного давления P .

Зависимость фугитивности от температуры выражается уравнением (IV, 12), которому можно придать следующий вид

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{RT^2} \int_0^P (\mu C_P) dP \quad (\text{IV, 17})$$

где μ — дифференциальный дроссельный эффект.

Фугитивность компонента газовой смеси вычисляется по уравнению

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i - \int_0^P (V_{\text{ид}} - \bar{V}_i) dP \quad (\text{IV}, 18)$$

где \bar{V}_i — парциальный мольный объем.

Для приближенной оценки служит *правило фугитивности*:

$$f_i = f_i^\circ N_i \quad (\text{IV}, 19)$$

где f_i° — фугитивность чистого компонента под давлением смеси; N_i — мольная доля компонента.

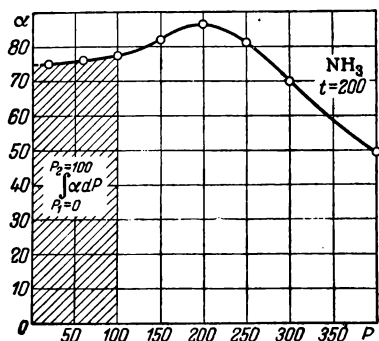


Рис. 15.

Зависимость фугитивности компонента смеси от давления при T , $N = \text{const}$ определяется по уравнению (IV, 11) в котором мольный объем V заменен на парциальный мольный объем \bar{V}_i . Зависимость легучести от температуры при P , $N = \text{const}$ определяется по уравнению (IV, 12), в числителе правой части которого стоит разность между

энтальпией компонента смеси при бесконечно малом давлении и его энтальпией при данном давлении. Расчет см. также в разд. 1 гл. VI (стр. 144).

Примеры

1. Вычислить фугитивность аммиака при $t = 200$ и $P = 100$ и 400, если

P	...	20	60	100	150	200	250	300	400
V	...	1 866	570,8	310,9	176,7	107,4	74,18	59,60	47,68

Решение. На основании данных, приведенных в условии, рассчитываем по уравнению (IV, 14) значения α и получаем следующие результаты:

P	...	20	60	100	150	200	250	300	400
α	...	75,0	76,2	77,4	82,1	86,7	81,12	69,82	49,38

Далее строим изотерму $\alpha = \varphi(P)$ (рис. 15).

Графическим интегрированием находим

$$\int_0^{100} \alpha dP \approx 7\,590$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IV, 13)

$$\lg f = \lg 100 - \frac{1}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 473,2} \cdot 7\,590 = 1,9151$$

откуда

$$f = 82,2$$

Таким же путем находим при $P = 400$

$$f = 187$$

2. Показать при помощи соотношения (IV, 15), что фугитивность газа, для которого справедливо уравнение состояния (IV, 1), может быть вычислена по формуле

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

Решение. Так как

$$P dV = \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV$$

то

$$\begin{aligned} \int_{V_{\infty}}^V P dV &= \int_{V_{\infty}}^V \frac{RT}{V-b} dV - \int_{V_{\infty}}^V \frac{a}{V^2} dV = RT \ln \frac{V-b}{V_{\infty}-b} + \\ &+ \frac{a}{V} - \frac{a}{V_{\infty}} \approx RT \ln \frac{V-b}{V_{\infty}} + \frac{a}{V} = RT \ln \frac{V-b}{RT} + RT \ln P^* + \frac{a}{V} \end{aligned}$$

По уравнению (IV, 1)

$$PV - RT = \frac{RTb}{V-b} - \frac{a}{V}$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IV, 15)

$$\ln f = \ln P^* + \frac{1}{RT} \left(\frac{RTb}{V-b} - \frac{a}{V} - RT \ln \frac{V-b}{RT} - RT \ln P^* - \frac{a}{V} \right)$$

или

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

3. Давление насыщенного водяного пара при $t = 155$ равно $5,54$ кг/см², а объем пара равен $0,3464$ м³/кг. Рассчитать фугитивность кипящей воды при $t = 155$.

Решение. Так как фугитивность кипящей жидкости равна фугитивности ее насыщенного пара и так как давление невелико, расчет производим по уравнению (IV, 16):

$$f = \frac{P^2}{P_{\text{ил}}} = P^2 \frac{V}{RT} = \left(\frac{5,54}{1,033} \right)^2 \frac{0,3464 \cdot 18,02}{0,08206 \cdot 428,2} = 5,11$$

Следовательно, в данном случае фугитивность воды отличается от давления ее насыщенного пара примерно на 5%.

4. Фугитивность аммиака при $t = 200$ и $P = 100$ равна 82,2 атм (см. решение примера 1).

Найти f_{NH_3} при $t = 225$ и $P = 100$ и сравнить с точной величиной, равной 85,25. Для расчета воспользоваться уравнением (IV, 12) и уравнением

$$H_2 - H_1 = \frac{9}{128} \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}} \left(1 - 18 \frac{T_{\text{кр}}^2}{T^2} \right) (P_2 - P_1)$$

(см. пример 2, стр. 104).

Решение. Интегрируя уравнение (IV, 12), получим

$$\ln \frac{f_{T_2}}{f_{T_1}} = \frac{H^* - H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

В данном случае в соответствии с указанным уравнением

$$H^* - H = \frac{9 \cdot 1,987 \cdot 405,6}{128 \cdot 111,5} \left(1 - \frac{18 \cdot 405,6^2}{473,2^2} \right) (0 - 100) = 621$$

Считая в первом приближении эту величину в интервале 200—225 °C постоянной, находим

$$\lg \frac{f_{498}}{82,2} = \frac{621}{4,575} \left(\frac{1}{473,2} - \frac{1}{498,2} \right) = \frac{621 \cdot 25}{4,575 \cdot 498,2 \cdot 473,2}$$

или

$$\lg f_{498} = 1,9149 + 0,0144 = 1,9293$$

Поэтому

$$f_{498} = 85,0$$

что отличается от точного значения на 0,3%.

5. Сжимаемость жидкого этилового эфира при $t = 0$ в интервале $P = 1 - 1400$ может быть рассчитана по уравнению

$$\frac{V}{M} = 0,7598 + \frac{425,89}{1779,3 + P}$$

Вычислить фугитивность жидкого эфира при $t = 0$ и $P = 1000$, если при $t = 0$ давление насыщенного пара его равно 185,3 мм.

Решение. Интегрируя уравнение (IV, 11) в пределах от $P_{\text{нас. пар}}$ до P , получим

$$RT \ln \frac{f}{f_{\text{нас. пар}}} = \int_{P_{\text{нас. пар}}}^P V dP$$

Примем, что при $P = 185,3$ мм (0,244 атм) фугитивность пара равна его давлению; тогда

$$\lg \frac{f}{0,244} = \frac{1}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 273,2} \int_{0,244}^{1000} V dP$$

Интеграл определяем графически; для этого вычисляем по приведенному в условии уравнению удельные объемы при $P = 1, 200, 400, 600, 800$ и 1000 и строим график в координатах $V = \varphi(P)$. Получим

$$\lg f = \lg 0,244 + \frac{74,12}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 273,2 \cdot 950} = 0,7512$$

откуда

$$f = 5,62.$$

Задачи

1. На основании результатов решения примера 1 найти изменение изобарного потенциала при изотермическом расширении 1 моль аммиака от $P_1 = 400$ до $P_2 = 100$, если $t = 200$.

Чему было бы равно изменение изобарного потенциала, если бы в указанных условиях аммиак можно было считать идеальным газом?

2. Рассчитать при помощи уравнения, выведенного при решении примера 2, фугитивность аммиака при $t = 200$ и $P = 100$ и сравнить с величиной, найденной при решении примера 1, если $V = 310,9$.

Результат сравнить с точным значением $f = 82,2$ (см. решение примера 1).

3. Значения α для метана при $t = 0$ равны

$$\alpha_{P=80} = 51,20 \quad \alpha_{P=120} = 45,60$$

Найти постоянные уравнения (IV, 1) для метана и вычислить фугитивность при $P = 40, 80, 160$ и 200 .

Результаты сравнить с точными значениями соответственно равными 36,28; 65,94; 90,72; 112,3 и 132,6 атм.

4. Показать при помощи уравнения (IV, 11), что в случае, когда справедливо уравнение (IV, 2), фугитивность газа может быть вычислена по уравнению

$$\ln f = \ln P + \frac{9T_{кр}}{128 P_{кр} \cdot T} \left(1 - 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) P$$

При помощи этого уравнения вычислить фугитивность аммиака при $t = 200$ и $P = 100$; значения $t_{кр}$ и $P_{кр}$ см. в Приложении VIII. Результат решения сравнить с точной величиной $f = 82,2$ (см. решение примера 1) и с результатом решения задачи 2.

5. Показать при помощи уравнения (IV, 11), что летучесть газа, для которого действительно уравнение (IV, 3), записанное в виде

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4}$$

может быть вычислена по уравнению

$$\ln f = \ln RT - \ln V + \frac{1}{RTV} \left(2\beta + \frac{3\gamma}{2V} + \frac{4\delta}{3V^2} \right)$$

где

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RB_0c}{T^2}$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}$$

При помощи найденного уравнения вычислить фугитивность метанола при $t = 300$ и $P = 200$, если $V = 114$.

Необходимые для расчета константы уравнения (IV, 3) заимствовать из условия задачи 7 (стр. 91); объем выразить в литрах.

6. Найти при помощи уравнения (IV, 16) фугитивность аммиака при $t = 200$ и $P = 100$, если $V = 310,9$.

Результат расчета сравнить с точным значением $f = 82,2$ и результатами решения задач 2 и 4.

7. Показать при помощи уравнения (IV, 13), что

$$\ln f = \ln P - \int_0^P (1 - z) \frac{dP}{P}$$

Вычислить на основании найденного уравнения фугитивность этана при $t = 104,4$ и $P = 60$, если коэффициенты сжимаемости для него равны:

P . . .	13,61	27,22	40,82	54,43	68,04
z . . .	0,9508	0,8999	0,8476	0,7939	0,7394

Результат сравнить с расчетом по уравнению (IV, 16).

8. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над жидким *n*-бутаном в интервале от $-0,5$ до $+75^\circ\text{C}$ выражается уравнением

$$\lg P = 4,11248 - \frac{1030,34}{251,041 + t}$$

Найти фугитивность *n*-бутана при $t = 16$, если при этой температуре плотность его насыщенного пара равна $0,00490$ г/мл.

Можно ли пренебречь различием между фугитивностью и давлением насыщенного пара, если предполагаемая точность приведенного в условии уравнения равна $\sim 1\%$?

9. Парциальные молярные объемы водорода при $t = 0$ для смеси, содержащей 60% водорода и 40% азота, имеют следующие значения:

$\frac{P}{V_{\text{H}_2}}$. . .	50	100	200	300	400
\bar{V}_{H_2} . .	466,4	241,3	129,1	91,1	72,5

Вычислить при помощи уравнения (IV, 18) фугитивность водорода в смеси при $P = 400$.

3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Зависимость теплоемкости от давления выражается уравнением

$$C_P = C_P^\circ - T \int_{P^\circ}^P \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP = C_P^\circ + T \int_{P^\circ}^P \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (\text{IV}, 20)$$

где C_P° — теплоемкость при столь низком давлении P° , при котором газ можно считать идеальным и теплоемкость, не зависящей от давления.

Интеграл, входящий в уравнение (IV, 20), определяется на основании зависимости $P - V - T$ по экспериментальным данным или при помощи такого уравнения состояния, которое позволяет получить достаточно точные значения вторых производных V по T .

Если известны значения энтальпии при высоких давлениях, то для определения теплоемкости можно воспользоваться уравнением

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV}, 21)$$

Теплоемкость можно рассчитать также, интегрируя уравнение

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -\mu \left(\frac{\partial C_P}{\partial T} \right)_P - C_P \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV}, 22)$$

где μ — дифференциальный дроссельный эффект (стр. 107).

Расчет теплоемкости реальных газов рассмотрен также в разд. 1 гл. VI (стр. 144).

Примеры

1. Показать, что при соблюдении уравнения (IV, 1) уравнение (IV, 20), выражающее зависимость C_P от P , примет вид

$$C_P = C_P^\circ + \frac{2a}{RT^2} P - \frac{3ab}{R^2 T^3} P^2$$

Какие выводы можно сделать из анализа этого уравнения?

Решение. Из уравнения (IV, 1) следует, что

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{PV} + \frac{ab}{PV^2} + b \approx \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + \frac{abP}{R^2 T^2} + b$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abP}{R^2 T^3}$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = -\frac{2a}{RT^3} + \frac{6abP}{R^2 T^4}$$

и в соответствии с уравнением (IV, 20)

$$C_P = C_P^\circ - T \int_{P^\circ}^P \left(\frac{-2a}{RT^3} + \frac{6abP}{R^2T^4} \right) dP = C_P^\circ + \int_{P^\circ}^P \frac{2a}{RT^2} dP - \int_{P^\circ}^P \frac{6abP}{R^2T^3} dP$$

Считая $P^\circ = 0$, получаем окончательно

$$C_P \approx C_P^\circ + \frac{2a}{RT^2} P - \frac{3ab}{R^2T^3} P^2$$

Из этого уравнения следует, что: а) при высоких температурах и небольших давлениях теплоемкость возрастает с давлением примерно линейно; б) при больших давлениях последний член велик, и поэтому кривая $C_P = \varphi(P)$ проходит через максимум, который особенно резко выражен при низких температурах.

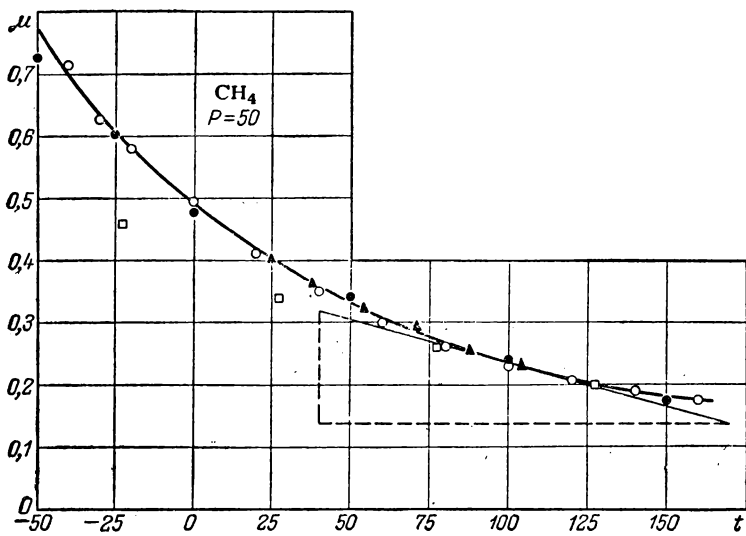


Рис. 16.

2. На рис. 16 приведены экспериментальные и вычисленные значения дифференциального дроссельного эффекта μ для метана при $P = 50$ и разных температурах.

Пользуясь уравнением

$$C_P^\circ = 3,4 + 19,5 \cdot 10^{-3}T - 50,6 \cdot 10^{-7}T^2$$

найти величину $(\partial C_P / \partial P)_T$ при $t = 100$ и, предполагая линейную зависимость C_P от P (при $T = \text{const}$), вычислить C_P при $P = 50$ и $t = 100$.

Результат сравнить со значением $C_P = 10,1$, найденным обработкой экспериментальных данных по сжимаемости метана.

Решение. Расчет производим по уравнению (IV, 22).

При $t = 100$

$$C_P^\circ = 3,4 + 19,5 \cdot 10^{-3} \cdot 373,2 - 50,6 \cdot 10^{-7} \cdot 373,2^2 = 9,97$$

$$\left(\frac{\partial C_P^\circ}{\partial T} \right)_P = 19,5 \cdot 10^{-3} - 101,2 \cdot 10^{-7} \cdot 373,2 = 15,72 \cdot 10^{-3}$$

По рис. 16 находим при $t = 100$

$$\mu \approx 0,235 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -0,001385$$

Следовательно

$$\left(\frac{\partial C_P^\circ}{\partial P} \right)_T = -0,235 \cdot 15,72 \cdot 10^{-3} - 9,97 (-0,001385) = 0,0101$$

или после интегрирования в предположении, что зависимость C_P от P линейна, получаем:

$$C_P = C_P^\circ + 0,0101P \approx 9,97 + 0,5 = 10,47$$

Этот результат отличается от указанного в условии примера значения на 3,7%.

Задачи

1. Показать, что если для газа справедливо уравнение (IV, 1), то общее уравнение

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

(см. задачу 6, стр. 68) принимает следующий вид:

$$C_P - C_V \approx R + \frac{2a}{RT^2} P$$

Какие выводы следуют из этого уравнения?

2. Показать, что для газа, для которого действительно уравнение (IV, 2), уравнение (IV, 20) примет вид

$$C_P \approx C_P^\circ + \frac{81}{32} \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр} T^3} P$$

Воспользовавшись выведенным уравнением, найти C_P° для газообразного n -пентана при $t = 100$, если $C_{P=1} = 34,7 \pm 0,2$; $t_{кр}$ и $P_{кр}$ взять из Приложения VIII.

Можно ли в данном случае пренебречь разницей между $C_{P=1}$ и C_P° ?

3. Найти мольную теплоемкость метана при $t = 100$ и $P = 100$,

Расчет произвести:

- 1) по уравнению, выведенному при решении примера 1;
- 2) по уравнению, выведенному при решении задачи 2.

Зависимость $C_p^\circ = \varphi(T)$ взять из условия примера 2, а постоянные уравнения (IV, 1) и $t_{кр}$ и $P_{кр}$ — соответственно из Приложений VII и VIII.

Результат расчета сравнить со значением $C_p = 10,8$, найденным обработкой экспериментальных данных.

4. Найти разность между C_p и C_v для метана при $t = 100$ и $P = 50$. Необходимые для расчета величины взять из Приложения VII.

Расчет произвести при помощи уравнения, выведенного при решении задачи 1.

Результаты расчета сравнить со значением 2,6 кал/(град·моль), полученным на основании опытных данных.

5. Если воспользоваться уравнением (IV, 3) для определения $(\partial^2 V / \partial T^2)_P$, то уравнение (IV, 20) после некоторого упрощения превращается в приближенную формулу

$$C_p = C_p^\circ + \left[\frac{2A_0}{RT^2} + \frac{12c}{T^4} \right] P$$

где A_0 и c — постоянные уравнения (IV, 3).

Рассчитать по этому уравнению C_p метана при $t = 100$ и $P = 100$, если для него $A_0 = 2,2769$ и $c = 12,83 \cdot 10^4$ ($R = 0,08206$), а $C_p^\circ = 9,6$.

Результат сравнить со значением $C_p = 10,8$, найденным обработкой экспериментальных данных.

6. Зависимость C_v от V при изотермическом процессе выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

(см. пример 3, стр. 59).

Показать, что при соблюдении уравнения (IV, 1) изохорная теплоемкость при $T = \text{const}$ не зависит от объема.

7. Можно ли пользоваться уравнением (IV, 4)

$$PV = A + BP + CT$$

для расчета зависимости C_p от P ?

8. Ниже приводится зависимость энтальпии перегретого водяного пара от температуры при $P = 120$ кгс/см²:

t	330	340	350	360	370	380	390	400
H , ккал/кг .	654,0	668,9	681,3	692,5	702,7	712,1	720,9	729,2

Найти $(C_p)_{H_2O}$ при $P = 120$ кгс/см² и $t = 352$. Результат решения сопоставить с экспериментальным значением, равным 1,2 ккал/(кг·град).

9. Найти $(\partial C_P / \partial P)_T$ для воздуха при $T = 300$, если зависимости дифференциального дроссельного эффекта и теплоемкости от температуры выражаются уравнениями

$$\mu = -0,1975 + \frac{138,3}{T} - \frac{319,0}{T^2} \quad C_P \approx 6,50 + 0,001T$$

4. ЭНТАЛЬПИЯ

Энтальпия вычисляется по уравнению

$$H - H^0 = \int_{T^0}^T C_P dT + \int_{P^0}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{IV, 23})$$

где H^0 — значение энтальпии при некотором значении P^0 и T^0 , например при $t = 0$ и $P = 1$.

Второй член правой части уравнения (IV, 23), учитывающий влияние давления на энтальпию, определяется на основе зависимости $P - V - T$ по экспериментальным данным или при помощи уравнения состояния; если в основу расчета положены величины z (IV, 5) или μ (IV, 26), то уравнение (IV, 23) примет следующий вид:

$$H - H^0 = \int_{T^0}^T C_P dT - \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{RT^2}{P} dP \quad (\text{IV, 24})$$

и

$$H - H^0 = \int_{T^0}^T C_P dT - \int_{P^0}^P (\mu C_P) dP \quad (\text{IV, 25})$$

Последовательный расчет по уравнениям (IV, 24) и (IV, 25) позволяет произвести проверку точности экспериментальных данных.

Расчет энтальпии реальных газов см. также в разд. I гл. VI (стр. 144).

Примеры

1. Найти изменение энтальпии при переводе 1 моль метана от состояния $P^0 = 1$ и $t^0 = 0$ до состояния $P = 200$ и $t = 200$. Для расчета воспользоваться следующими данными:

при $P = 1$

t	0	50	100	150	200
C_P , кал/(г·град) . .	0,514	0,562	0,609	0,653	0,696

при $t = 200$

P	10	40	60	100	140	160	180	200
V	3 879	968	644,7	388,0	279,2	245,2	219,3	198,6
$T/V \cdot (\partial V / \partial T)_P$. .	1,016	1,060	1,088	1,135	1,171	1,182	1,191	1,176

Решение. В соответствии с данными, приведенными в условии примера, изменение энтальпии, обусловленное возрастанием

температуры, находим при низком давлении, а изменение энтальпии, обусловленное возрастанием давления, — при высокой температуре. В силу независимости изменения свойства от пути процесса общее изменение энтальпии равно искомой величине.

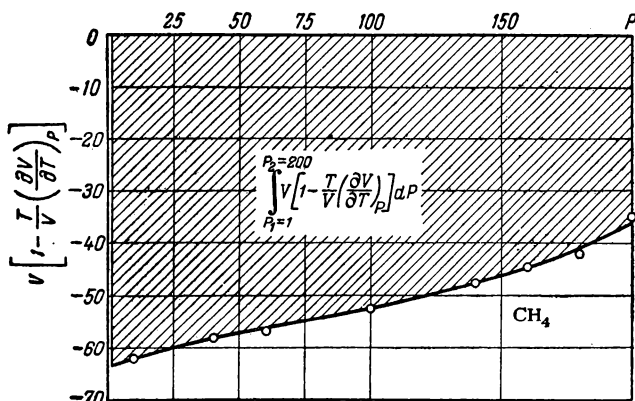


Рис. 17.

Так как в данном случае имеет место линейное изменение C_p от t , то первый член правой части уравнения (IV, 23) проще всего определить аналитически. По приведенным в условии данным

$$\int_0^{200} C_p dt = \frac{0,514 + 0,696}{2} \cdot 200 \cdot 16,04 = 1941 \text{ кал/моль}$$

Второй член уравнения (IV, 23) определяем по графику (рис. 17)

$$V \left[1 - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \varphi(P)$$

$$\int_1^{200} V \left[1 - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = -10300 \text{ мл} \cdot \text{атм} (= -249 \text{ кал/моль})$$

Поэтому

$$\Delta H = 1941 + (-249) = 1692$$

2. Показать, что зависимость энтальпии от давления для газа, для которого справедливо уравнение (IV, 2), выражается уравнением

$$H_2 - H_1 = \frac{9}{128} \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} \left(1 - 18 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) (P_2 - P_1)$$

Решение. Так как зависимость энтальпии от давления выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

(см. задачу 5, стр. 68), необходимо определить значения V и $T(\partial V/\partial T)_P$. Для этого перепишем уравнение (IV, 2) в виде

$$V = \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{9}{128} \frac{PT_{кр}}{TP_{кр}} \left(1 - 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) \right] = \frac{RT}{P} + \frac{9RT_{кр}}{128P_{кр}} \left(1 - 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right)$$

или

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{9}{128} \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} - \frac{54}{128} \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр}T^2}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{108}{128} \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр}T^3} \quad T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} + \frac{108}{128} \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр}T^2}$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} + \frac{9}{128} \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} - \frac{54}{128} \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр}T^2} - \frac{RT}{P} - \frac{108}{128} \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр}T^2} = \\ &= \frac{9}{128} \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} \left(1 - 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} - 12 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) = \frac{9}{128} \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} \left(1 - 18 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) \end{aligned}$$

При интегрировании этого уравнения получаем искомое выражение.

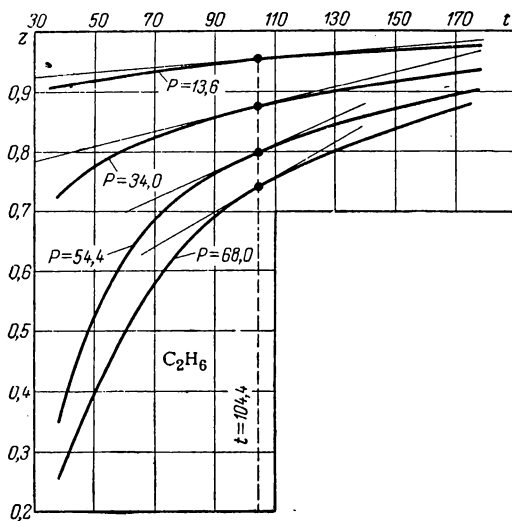


Рис. 18.

3. На рис. 18 показана зависимость коэффициентов сжимаемости этана от температуры при различных давлениях (средние из имеющихся экспериментальных данных).

Найти изменение энтальпии при изотермическом сжатии 1 моль этана от $P_1 = 17$ до $P_2 = 68$, если $t = 104,4$.

Результат расчета сопоставить с значениями $H_{P=17,01} = 113,30$ кал/г и $H_{P=68,04} = 95,36$ кал/г, найденными по зависимости теплоемкости от температуры.

Решение. В точках на изобарах, где $t = 104,4$, проводим касательные и определяем $(\partial z/\partial T)_P$. Получаем следующие результаты:

P	13,6	34,0	54,4	68,0
$(\partial z/\partial T)_P \cdot 10^3$. .	0,467	1,24	2,26	2,91
$(\partial z/\partial T)_P \cdot RT^2/P$.	9,73	10,2	11,8	12,1

Далее строим график $(\partial z/\partial T)_P \cdot RT^2/P = \varphi(P)$ (рис. 19). В соответствии с уравнением (IV, 24) искомая величина определяется площадью, ограниченной ординатами $P_1 = 17$ и $P_2 = 68$, осью абсцисс и построенной прямой. Эта площадь эквивалентна $\Delta H \approx 560$.

Полученный результат находится в хорошем согласии со значением, приведенным в условии примера, так как $(113,30 - 95,36) \cdot 30,07 = 539$.

Задачи

1. Вывести при помощи уравнения (IV, 23) уравнение для расчета изменения энтальпии при изотермическом сжатии газа, если для него справедливо уравнение (IV, 1).

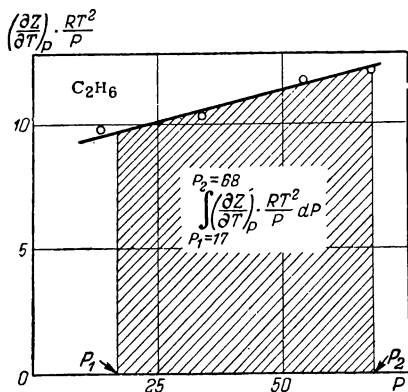


Рис. 19.

2. Рассчитать при помощи уравнения, выведенного при решении примера 2, изменение мольной энтальпии аммиака при его расширении от $P_1 = 1$ до бесконечно малого давления (когда газ ведет себя как идеальный), если $t = 20$; $t_{кр}$ и $P_{кр}$ заимствовать из Приложения VIII.

Можно ли пренебречь найденной величиной, если точность обработки экспериментальных данных, на основе которых вычислена энтальпия аммиака при высоких давлениях ($P > 100$), оценивается в 1—3%, а значение H при $t = 200$ и $P = 20$ (давление, начиная с которого производился расчет) отличается от значения H при $P = 1$ на 134 кал?

3. Пользуясь уравнением (IV, 23), показать справедливость уравнения (IV, 24).

4. Найти изменение энтальпии при сжатии аммиака от $P_1 = 20$ до $P_2 = 200$, если $t = 200$. Для расчета воспользоваться значе-

ниями мольного объема аммиака при различных давлениях и температурах, приведенными в табл. 9.

Таблица 9

$\begin{matrix} P \\ t \end{matrix}$	20	40	60	80	100	125	150	175	200
150	1633	760,7	468,1	319,4	226,7	150,2	66,40	51,66	46,88
175	1752	831,2	522,2	366,6	271,7	194,0	139,7	93,30	72,94
200	1866	892,7	570,8	408,2	310,9	231,6	176,7	136,7	107,4
225	1978	956,7	616,1	445,5	342,9	260,4	204,7	164,9	135,1
250	2089	1016	659,1	480,3	373,2	287,1	229,2	193,5	157,1

5. Рассчитать изменение энтальпии при изотермическом сжатии 1 моль изобутана ($t = 87,8$) от $P_1 = 0$ до $P_2 = 15$ по следующим значениям дифференциального дроссельного эффекта и теплоемкости для изобутана при $t = 87,8$:

P	0	1	2,72	5,44	8,51	11,91	15,31
μ	0,60	0,76	1,00	1,31	1,56	1,76	1,90
C_p , кал/(град)	0,4293	0,4332	0,4406	0,4542	0,4735	0,5019	0,5431

5. ДРОССЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Дифференциальный дроссельный эффект определяется уравнением

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T (\partial V / \partial T)_P - V}{C_P} \quad (\text{IV, 26})$$

числитель правой части которого определяется либо при помощи экспериментальных данных по сжимаемости, либо по соответствующему уравнению состояния.

В точке инверсии ($T_{\text{инв}}$, $P_{\text{инв}}$) дифференциальный дроссельный эффект меняет знак на обратный.

Уравнение (IV, 26) можно записать следующим образом

$$\mu = \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (\text{IV, 27})$$

или

$$\mu = - \frac{RT^2}{C_P P} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV, 28})$$

Для расчета пользуются также уравнением

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \ln C_P}{\partial P} \right)_T - \mu \left(\frac{\partial \ln C_P}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV, 29})$$

Интегральный дроссельный эффект

$$\Delta T = \int_{P_1}^P \mu dP$$

обычно определяется графически при помощи диаграммы $H-S$ (рис. 20) или диаграммы $T-S$ (рис. 21) на основании условия

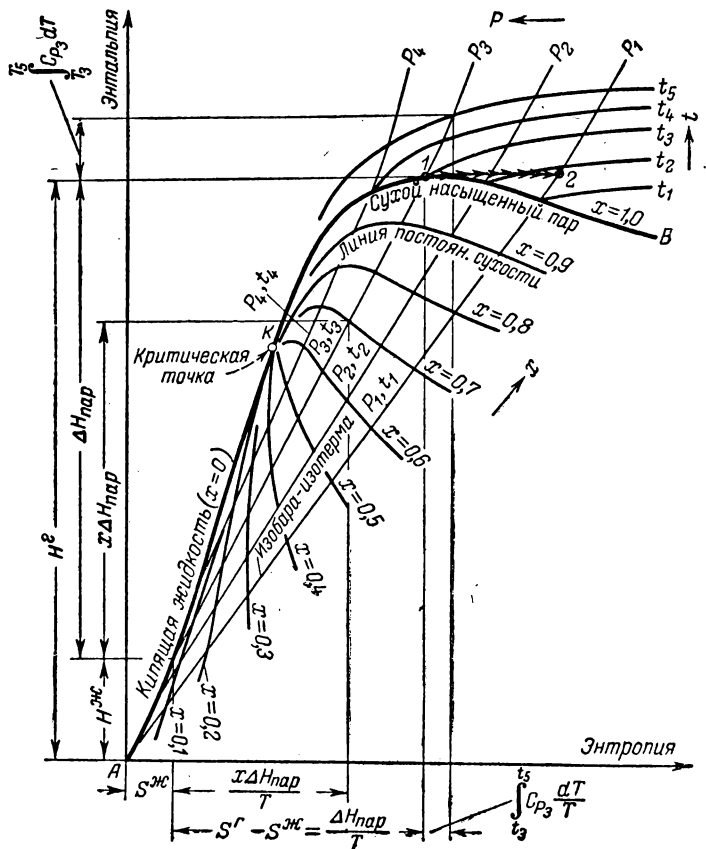


Рис. 20.

$H_1 = H_2$ по величинам P_1 , t_1 и P_2 (линия 1—2 на рис. 20 и 21). Кроме того, можно использовать и таблицы термодинамических свойств, а также непосредственное интегрирование зависимости μ от P (графическое или аналитическое).

Расчет дроссельного эффекта см. также в разд. 1 гл. VI (стр. 149).

3. Воспользовавшись уравнением (IV, 26) и считая $C_P = \text{const}$ и $\mu = a/T^n$ (где a и n — постоянные), показать, что уравнение состояния реального газа имеет вид

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} - \frac{aC_P}{(n+1)T^n}$$

При решении воспользоваться тем, что газ приближается к состоянию идеального газа при $T_{P=\text{const}} \rightarrow \infty$.

Решение. Подставив в уравнение (IV, 26) приведенные значения C_P и μ , получим

$$\frac{aC_P}{T^n} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V$$

Делим обе части на T^2 ; тогда

$$\frac{aC_P}{T^{n+2}} = \frac{T(\partial V/\partial T) - V}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right)_P$$

или

$$\frac{V}{T} = - \frac{aC_P}{(n+1)T^{n+1}} + \varphi(P) \quad (a)$$

Принимая, что при $T_{P=\text{const}} \rightarrow \infty$ газ становится идеальным, имеем

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{P}$$

откуда

$$\varphi(P) = \frac{R}{P}$$

Поэтому в соответствии с уравнением (a) получаем искомое уравнение.

4. Насыщенный водяной пар при $t = 200$ дросселируется до $P = 2$ кгс/см².

Найти интегральный дроссельный эффект и изменение энтропии при дросселировании. Расчет произвести:

- 1) при помощи диаграммы $H-S$;
- 2) по таблицам Вукаловича.

Решение. 1. По диаграмме $H-S$ для водяного пара [таблицы Вукаловича, вкладка] находим положение точки 1 ($P \approx 16$ кгс/см²) (см. схему на рис. 20) и через нее проводим горизонтальную линию ($H \approx 667$ ккал/кг) до пересечения с изобарой $P = 2$ кгс/см²; получаем точку 2, характеризующую конечное состояние; по диаграмме находим температуру $t_2 \approx 160$. Следовательно, при падении давления с 16 до 2 кгс/см² температура понизится на 40°.

Изменение энтропии равно

$$1,754 - 1,536 = 0,218 \text{ ккал/(кг} \cdot \text{град)}$$

2. По таблицам Вукаловича давление насыщенного пара при $t = 200$ равно $P_1 = 15,857$ кгс/см²; принимаем $P_1 \approx 16$. Затем находим значение t_2 (отвечающее $P_2 = 2$ кгс/см² и $H_2 = 667$ ккал/кг); оно оказывается равным примерно 161 °С; следовательно, интегральный дроссельный эффект, равен 39°. $\Delta S = 1,7548 - 1,5358 = 0,219$ кал/(кг·град).

Задачи

1. Вычислить дифференциальный дроссельный эффект для метана при $P = 50$ и $t = 100$ и сравнить с экспериментальным значением, равным примерно 0,239 град/атм, если при указанных условиях значения V , $(T/V)(\partial V/\partial T)_P$ и C_P соответственно равны 593,5, 1,170 и 10,0.

2. При помощи уравнения, выведенного при решении примера 2, найти дифференциальный дроссельный эффект для азота при $P = 60$ и $t = 25$, если $C_P = 7,6$.

Результат сравнить с опытным значением, равным 0,169.

3. Какой вид будет иметь уравнение $\mu = \varphi(P, T)$ для азотодородной смеси (1 : 3), если в результате изучения теплоемкости данной смеси в интервале $t = 25 \div 150$ и $P = 1 \div 500$ кгс/см² было найдено следующее уравнение для расчета зависимости $C_P = \varphi(P, t)$:

$$C_P = 6,93 + 0,0004t + (260 - 0,76t) \cdot 10^{-5}P - (28,37 - 0,0874t) \cdot 10^{-7}P^2$$

4. Найти точку инверсии для азота при $P = 180$. Для расчета воспользоваться уравнением, выведенным при решении примера 2.

Результаты решения сопоставить с экспериментальными данными, равными — 134,7 и 253 °С.

5. Если для газа справедливо уравнение состояния (IV, 3), то уравнение (IV, 26) можно преобразовать в следующее приближенное соотношение

$$\mu = \frac{\left(-B_0 + \frac{2A_0}{RT} + \frac{4c}{T^3}\right) + \left(\frac{2B_0b}{RT} - \frac{3A_0a}{R^2T^2} + \frac{5B_0c}{RT^4}\right)P}{C_P}$$

где A_0 , B_0 , a , b и c — константы уравнения состояния (IV, 3).

Требуется определить дифференциальный дроссельный эффект для азота при $P = 60$ и $t = 25$, если $C_P = 7,6$, а константы уравнения равны:

$$A_0 = 1,3445; \quad B_0 = 50,46 \cdot 10^{-3}$$

$$a = 26,17 \cdot 10^{-3}; \quad b = -6,91 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 4,20 \cdot 10^4 \quad \text{и} \quad R = 0,08206$$

Результат расчета сравнить с экспериментальными данными и с результатом решения задачи 2.

6. При помощи уравнения, приведенного в условии задачи 5, найти инверсионную температуру воздуха при $P = 140$, если константы уравнения (IV, 3) равны:

$$A_0 = 1,3012; \quad B_0 = 46,11 \cdot 10^{-3}$$

$$a = 19,31 \cdot 10^{-3}$$

$$b = -11,01 \cdot 10^{-3}; \quad c = 4,34 \cdot 10^4$$

7. Найти при помощи диаграммы $H-S$ [Вукалович, вкладка] изменение температуры при дросселировании влажного водяного пара, если

$$P_1 = 20 \text{ кгс/см}^2; \quad P_2 = 1 \text{ кгс/см}^2 \text{ и } t_2 = 120$$

8. Дифференциальный дроссельный эффект для воздуха при $t = 0$ и разных давлениях имеет следующие значения:

P	1	20	60	100	140	180
μ	0,2663	0,2443	0,2143	0,1782	0,1445	0,1125

Найти интегральный дроссельный эффект при падении давления от $P_1 = 150$ до $P_2 = 0$. Результат расчета сравнить с опытным значением, равным $\sim 36,7^\circ$.

9. Показать, что для газа, для которого справедливо уравнение (IV, 2),

$$\mu = \frac{9RT_{\text{кр}}}{128P_{\text{кр}} \cdot C_p} \left(1 - 18 \frac{T_{\text{кр}}^2}{T^2} \right)$$

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

1. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА—КЛАУЗИУСА

Условие равновесного сосуществования двух фаз в однокомпонентной системе (кипящая жидкость и насыщенный пар, плавящееся кристаллическое тело и отвердевающая жидкость, сублимируемое кристаллическое тело и находящийся с ним в равновесии пар, смесь двух изоморфных модификаций) выражается *уравнением Клапейрона—Клаузиуса*

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{равн}} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')} = \frac{\Delta H_{\text{ф. п.}}}{T_{\text{ф. п.}} \Delta V_{\text{ф. п.}}} \quad (\text{V}, 1)$$

где $(\partial P/\partial T)_{\text{равн}}$ — производная, характеризующая взаимосвязь давления и температуры на кривой равновесия сосуществующих фаз*; V' и S' — объем и энтропия вещества в исходной фазе; V'' и S'' — объем и энтропия вещества в образующейся фазе; $\Delta H_{\text{ф. п.}} = H'' - H' = T_{\text{ф. п.}} \Delta S_{\text{ф. п.}}$ — теплота превращения фазы (') в фазу (").

Как правило, $\Delta H_{\text{ф. п.}}$, V' , V'' , S' и S'' относят к 1 моль или к единице веса (1 г или 1 кг). Указанные величины соответственно отвечают: 1) для кипения — изменению давления насыщенного пара с температурой (кривизне линии равновесия жидкость — пар), теплоте парообразования и увеличению объема и энтропии при парообразовании; 2) для плавления — изменению температуры плавления с давлением $(\partial t/\partial P)_{\text{равн}}$, теплоте плавления и изменению объема и энтропии при плавлении; 3) для сублимации — зависимости P от t на кривой равновесия кристаллическое тело — пар, теплоте сублимации и увеличению объема и энтропии при сублимации; 4) для превращения одной кристаллической модификации в другую — взаимосвязи P и t при равновесии этих фаз, теплоте и изменениям объема и энтропии при фазовом превращении.

Если возможно пренебречь объемом конденсированной фазы (жидкости или кристаллического тела) по сравнению с объемом насыщенного пара и считать, что пар описывается уравнением Менделеева — Клапейрона, то уравнение (V, 1) принимает вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad (\text{V}, 2)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{V}, 2a)$$

* Индекс «равн» в дальнейшем опущен.

или

$$\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (V, 26)$$

где ΔH — мольная теплота парообразования (или сублимации).

Допуская в первом приближении, что

$$\Delta H = \text{const}$$

после интегрирования уравнения (V, 26) получим

$$\ln P = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad (V, 3)$$

или

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (V, 3a)$$

При ориентировочных вычислениях можно пользоваться значением мольной теплоты парообразования в нормальной точке кипения, найденной на основании *правила Трутона*:

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \approx 21 \quad (V, 4)$$

Некоторым другим методам расчета давления пара и теплот фазовых превращений посвящены разделы 2 и 4. Методы вычисления теплот плавления и парообразования рассмотрены также в гл. VII.

Приближенные методы расчета свойств на кривых равновесия жидкость — пар рассмотрены в разд. 2 гл. VI.

Примеры

1. Изменение температуры плавления дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ при изменении давления в точке плавления (54°C) можно принять равным примерно 0,027 град/атм.

Найти мольную теплоту плавления дифениламина, если плавление сопровождается увеличением объема на 95,8 мл/кг.

Результат расчета сравнить с опытным значением $\Delta H_{\text{пл}} = 4270$.

Решение. В соответствии с уравнением (V, 1)

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{пл}} &= T \Delta V \frac{\partial P}{\partial T} = 327,2 \frac{95,8 \cdot 169,2}{1000} \cdot \frac{1}{0,027} = \\ &= 196000 \frac{\text{атм} \cdot \text{мл}}{\text{моль}} = \frac{196000}{41,293} = 4760 \end{aligned}$$

что отличается от экспериментального значения на 11,5%.

2. Можно ли принять для воды при $t = 100$ и 369

$$\frac{\partial P}{\partial T} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

(считая $\Delta T = 2$), если при указанных температурах объем насыщенного пара соответственно равен 1,673 и 0,06524 м³/кг, а объем кипящей жидкости 0,0010435 и 0,00218 м³/кг? Теплоты парообразования равны 538,9 и 116,3 ккал/кг (таблицы Вукаловича).

Решение. При $t = 100$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{538,9 \cdot 18,016 \cdot 41,293}{373,16 \cdot \frac{(1,673 - 0,0010435) \cdot 10^6}{10^3} \cdot 18,016} = 0,03567$$

По таблицам Вукаловича

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{1,0707 - 0,9969}{1,0332(101 - 99)} = \frac{0,0738}{2,0664} = 0,03572$$

Разница между точным и приближенным значением составляет 0,15%.

При $t = 369$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{116,3 \cdot 18,016 \cdot 41,293}{642,16 \cdot \frac{(0,06524 - 0,00218) \cdot 10^6 \cdot 18,016}{10^3}} = 2,444$$

По таблицам Вукаловича

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{214,68 - 209,60}{(370 - 368) 1,0332} = \frac{5,08}{2,0664} = 2,459$$

Разница (0,61%) обусловлена не возрастанием кривизны линии $P = \varphi(t)$ (так как интервал температур очень мал), а меньшей точностью экспериментальных данных.

Следовательно, в обоих случаях точность замены $\partial P / \partial T$ на $\Delta P / \Delta T$ (при $\Delta T = 2$) можно признать достаточно удовлетворительной.

3. Зависимость $t_{\text{кип}}$ от P для хлороформа выражается величинами, представленными на рис. 22.

Найти теплоту парообразования хлороформа при $t_1 = 16$ и $t_2 = 61$ и сравнить с опытными данными, соответственно равными 66 и 59,7 кал/г.

Решение. Соединяя точки, отвечающие опытными данным, получаем кривую $P = \varphi(T)$. Графическим дифференцированием находим, что при $t = 16$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{150}{25,5} = 5,88 \text{ мм/град}$$

В соответствии с уравнением (V, 2)

$$5,88 = \frac{\Delta H_{\text{пар}} \cdot 125}{1,987 \cdot 289,2^2}$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{5,88 \cdot 1,987 \cdot 289,2^2}{125} = 7\,817 \text{ (65,5 кал/г)}$$

При $t = 61$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{350}{14} = 25,0 \text{ мм/град}$$

или в соответствии с уравнением (V, 2)

$$25,0 = \frac{\Delta H_{\text{пар}} \cdot 760}{1,987 \cdot 334,2^2}$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{25,0 \cdot 1,987 \cdot 334,2^2}{760} = 7\,300 \text{ (61,1 кал/г)}$$

Оба значения $\Delta H_{\text{пар}}$ совпадают с экспериментальными в пределах ошибок опыта и графического дифференцирования.

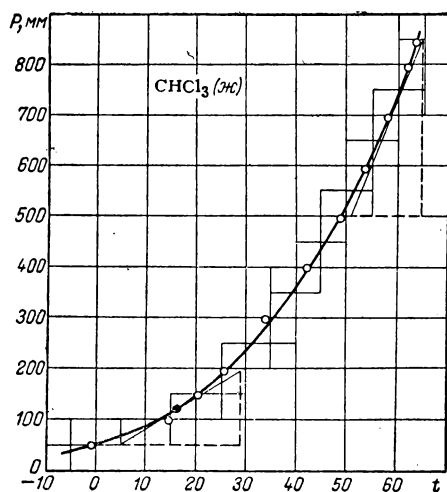


Рис. 22.

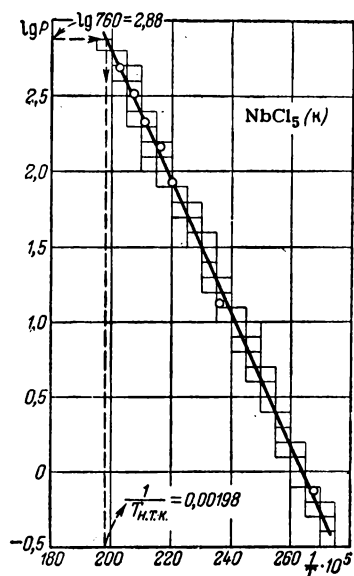


Рис. 23.

4. При исследовании давления пара над пятихлористым ниобием были получены следующие данные:

t	100	151	181	190,5	200,5	210,5	219,5
P , мм	0,74	13,2	85,7	148,4	215,8	331,2	489,3

При помощи графика $\lg P = \varphi(T^{-1})$ найти $\Delta H_{\text{субл}}$ и температуру кипения пятихлористого ниобия; сопоставить последнюю с экспериментальной (240—241 °C).

Решение. Вычисляем по приведенным данным значения $1/T$ и $\lg P$ (P в мм):

$\frac{1}{T} \cdot 10^5 \dots$	268	236	220	216	211	207	203
$\lg P \dots$	-0,131	1,121	1,933	2,171	2,334	2,520	2,690

Полученные значения наносим на график $\lg P = \varphi(1/T)$ (рис. 23) и по углу наклона с помощью уравнения (V, 26) вычисляем $\Delta H_{\text{субл}}$:

$$\Delta H_{\text{субл}} \approx -4,575 \frac{2,0 - 0}{0,00217 - 0,00264} = 19\,500$$

Для определения $T_{\text{н.т.к.}}$ находим по рис. 23 значение абсциссы, отвечающее значению ординаты $\lg 760$ (2,88). Получаем:

$$\frac{1}{T_{\text{н.т.к.}}} = 0,00198$$

или

$$T_{\text{н.т.к.}} = 505,1 \text{ (} 232^\circ \text{C)}$$

что отличается от приведенного в условии примера значения на $8-9^\circ$.

5. Давление (в мм) насыщенного пара ртути в интервале $0-450^\circ\text{C}$ можно выразить уравнением

$$\lg P = -\frac{3276,628}{T} - 0,6519904 \lg T + 9,9073436$$

Определить $\Delta H_{\text{пар}}$ в нормальной точке кипения (357°C) и сопоставить со средним из значений, найденных экспериментально:

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к.}} = \frac{15\,500 + 13\,600}{2} = 14\,550$$

Решение. Умножив обе части уравнения на 2,303, получим

$$\ln P = \frac{-3276,628 \cdot 2,303}{T} - 0,6519904 \ln T + 9,9073436 \cdot 2,303$$

откуда

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{3276,628 \cdot 2,303}{T^2} - \frac{0,6519904}{T}$$

или в соответствии с уравнением (V, 2a)

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{RT^2} = \frac{3276,628 \cdot 2,303}{T^2} - \frac{0,6519904}{T}$$

Из этого уравнения следует, что

$$\Delta H_{\text{пар}} = 1,987 \cdot 3276,628 \cdot 2,303 - 1,987 \cdot 0,6519904 \cdot T$$

поэтому

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к.}} = 1,987 \cdot 3276,628 \cdot 2,303 - 1,987 \cdot 0,6519904 \cdot 630,2 = 14\,190$$

что отличается от величины, приведенной в условии примера, на 360 кал (2,5%).

6. Давление пара карбонила никеля при $t = 0$ и 13 соответственно равно 129 и 224 мм.

Найти на основании этих данных уравнение (V, 3), определить $t_{н. т. к.}$ и сравнить ее с экспериментальной (43°C).

Решение. Запишем уравнение (V, 3) в виде

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B$$

в соответствии с приведенными в условии данными

$$\lg 129 = -\frac{A}{273,2} + B \quad \text{и} \quad \lg 224 = -\frac{A}{286,2} + B$$

откуда

$$2,35025 - 2,11059 = -\frac{A}{286,2} + \frac{A}{273,2}$$

или

$$0,23966 = \frac{13A}{286,2 \cdot 273,2}$$

Следовательно,

$$A = \frac{0,23966 \cdot 286,2 \cdot 273,2}{13} = 1\,442$$

Определяем константу интегрирования B :

$$\lg 129 = -\frac{1\,442}{273,2} + B$$

откуда

$$B = 7,3888$$

Таким образом, искомое уравнение будет иметь вид

$$\lg P = -\frac{1\,442}{T} + 7,3888$$

Для $t_{н. т. к.}$ получим

$$\lg 760 = 2,8808 = -\frac{1\,442}{T} + 7,3888$$

или

$$T_{н. т. к.} = \frac{1\,442}{4,508} = 319,9 \text{ (46,7°C)}$$

что отличается от указанного в условии значения на 3,7°.

7. Давление пара фосгена при $t_1 = 9,91$ равно 804,1, а при $t_2 = 1,35$ равно 578,8 мм.

Рассчитать теплоту парообразования и сравнить ее с экспериментальным значением для интервала 2,7 — 140°C, равным ~57,7 кал/г.

Решение. В соответствии с уравнением (V, 3а)

$$\lg \frac{804,1}{578,8} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,575} \left(\frac{1}{274,5} - \frac{1}{283,1} \right)$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{0,14278 \cdot 4,575 \cdot 274,5 \cdot 283,1}{8,56} = 5\,930 \text{ (59,9 кал/г)}$$

Расхождение составляет 3,6%.

8. Найти температуру кипения этилбензоата ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$) при $P = 200$ мм, если

$$t_{\text{н. т. к.}} = 213 \quad \text{и} \quad (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}} = 10\,564$$

В справочнике рекомендуется величина $t_P = 200 \text{ мм} = 164,8$.

Решение. В соответствии с уравнением (V, 3а)

$$\lg \frac{760}{200} = \frac{10\,564}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{486,2} \right) \quad \text{или} \quad \frac{0,57978 \cdot 4,575 \cdot 486,2}{10\,564} = \frac{486,2 - T_1}{T_1}$$

или

$$0,1221 \cdot T_1 = 486,2 - T_1$$

Следовательно,

$$T_1 = \frac{486,2}{1,1221} = 433,3 \text{ (160,1 } ^\circ\text{C)}$$

9. Теплота парообразования муравьиной кислоты при $t_{\text{н. т. к.}} = 100,6$ равна 117,6 кал/г, а теплота парообразования этилового спирта при $t_{\text{н. т. к.}} = 78,3$ равна 195,3 кал/г.

1. Найти, насколько отклоняются эти величины от правила, выжаемого уравнением (V, 4).

2. Чем можно объяснить эти отклонения?

Решение. 1. В соответствии с уравнением (III, 15)

$$(\Delta S_{\text{н. т. к.}})_{\text{НСООН}} = \frac{117,6 \cdot 46,03}{100,6 + 273,2} = 14,5$$

$$(\Delta S_{\text{н. т. к.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{195,3 \cdot 46,07}{78,3 + 273,2} = 25,6$$

2. Эти результаты свидетельствуют о том, что муравьиная кислота ассоциирована в парах (поэтому теплота ассоциации частично компенсирует затрату энергии на парообразование), а этиловый спирт ассоциирован в жидкой фазе (поэтому увеличивается расход теплоты на парообразование).

Задачи

1. При нагревании ромбическая сера переходит в моноклиническую; $\Delta V_{\text{ф.п}} = 13,8$ мл/кг. Точка перехода при $P = 1$ равна $96,7^\circ\text{C}$, а ее изменение с давлением определяется коэффициентом $\partial t / \partial P = 0,033$.

Определить теплоту перехода.

Результат расчета сопоставить со значением, найденным по теплотам сгорания ромбической и моноклинической серы, которые равны соответственно — 70 940 и — 71 020 кал/(г·атом).

2. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением.

$$t_{\text{пл}} = 80,1 + 376 \cdot 10^{-4}P - 192 \cdot 10^{-8}P^2$$

Найти $\Delta H_{\text{пл}}$ при $P = 1$, если $\Delta V_{P=1} = 145,8$ мл/кг.

Результат сопоставить с экспериментальным значением $\Delta H_{\text{пл}} = 149,8$ дж/г.

3. В одном исследовании было найдено, что теплота плавления метана при $T_{\text{пл}} = 90,67$ равна 224 кал/моль. В результате другого исследования было установлено, что влияние давления на температуру плавления метана в интервале $P = 1 - 200$ выражается уравнением

$$T_{\text{пл}} = 90,667 + 2,635 \cdot 10^{-2}P - 6,23 \cdot 10^{-6}P^2$$

и изменение объема при плавлении равно 2,69 мл/моль. Сходятся ли эти данные друг с другом?

4. Можно ли в тигле емкостью 1,4 л расплавить 10 кг олова, если теплота плавления его равна 14,2 кал/г, $t_{\text{пл}} = 232$, $\rho^{\text{ж}} = 7,18$ г/мл и $\partial T / \partial P \approx 0,0033$.

5. Для белого фосфора зависимость температуры плавления и изменение объема при плавлении от давления выражаются следующими данными:

P	1	1000	2000	3000	4000
$t_{\text{пл}}$	44,2	73,8	101,0	126,8	151,3
ΔV , мл/кг	19,3	17,9	16,6	15,4	14,2

Найти посредством графической обработки экспериментальных данных $\Delta H_{\text{пл}}$ при $P = 2500$. Можно ли считать эту величину в интервале $P = 1 - 2500$ неизменной, если $(\Delta H_{\text{пл}}) = 155$ при $P = 1$?

6. Температура плавления анетолы ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$) равна $21,5^\circ\text{C}$, а $\Delta H_{\text{пл}} = 108$ дж/г. Изменение объема при плавлении составляет 79,3 мл/кг (при 74 атм).

Найти давление, при котором температура плавления будет равна 100°C ; принять значения $\partial P / \partial T$ и ΔH постоянными. Опытное значение $P = 4050$.

7. Плотности кипящего этана и его насыщенного пара в нормальной точке кипения ($-88,6^\circ\text{C}$) соответственно равны 0,546 и 0,00206 г/мл.

Найти $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}$, если зависимость давления (в мм) насыщенного пара этана от температуры при температурах, близких к $T_{\text{кр}}$, можно выразить уравнением

$$\lg P = 6,81082 - \frac{661,088}{256,504 + t}$$

Результаты сравнить со значением $\Delta H_{\text{пар}} = 3514 \pm 4$, найденным опытным путем.

8. Зависимость P от t можно выразить уравнением

$$\lg P = \frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T} \left[A - B \frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} + C \left(\frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right)^2 \right]$$

где A , B и C — постоянные.

1. Какой вид в данном случае примет уравнение (V, 1)?

2. Найти для этилена ($\Delta H_{\text{пар}}$)_{183,2}, если

$$T_{\text{н. т. к.}} = 169,3; \quad \rho^{\text{ж}} = 0,549 \quad \text{и} \quad \rho^{\text{г}} = 0,0041 \text{ г/мл}$$

а постоянные уравнения $P = \varphi(T)$ равны

$$A = 4,330; \quad B = 0,59; \quad C = 0,70$$

9. Ниже приводятся некоторые термодинамические свойства фреона-113 ($\text{Cl}_2\text{FC} - \text{CFCl}_2$). Зависимость давления пара этого вещества от температуры выражается уравнением

$$\lg P = 29,5335 - \frac{2406,10}{T} - 9,2635 \lg T + 0,0036970 \cdot T$$

а плотности сосуществующих фаз — следующими данными:

t	-34,44	-12,22	+5,56	43,33	71,11	98,89
$\rho^{\text{г}}$, г/мл	0,000195	0,000683	0,002385	0,006468	0,01465	0,02925
$\rho^{\text{ж}}$, г/мл	1,6921	1,6473	1,5866	1,5209	1,4501	1,3742
t	124,12	154,4	177,2	192,4	203,2	209,3
$\rho^{\text{г}}$, г/мл	0,05081	0,09397	0,150	0,208	0,280	0,346
$\rho^{\text{ж}}$, г/мл	1,2985	1,1891	1,0836	0,9916	0,8964	0,8164

Найти теплоты парообразования при температурах, указанных в таблице.

Построить график $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$.

10. На основании данных, приведенных в условии примера 2 и найденных при его решении, определить возможность расчета $\Delta H_{\text{пар}}$ воды при $t = 100$ ($P = 1$) и 369 ($P = 205,3$), если: 1) пренебречь объемом жидкости; 2) считать пар идеальным газом и 3) пренебречь объемом жидкости и считать пар идеальным газом.

11. Показать при помощи уравнения (V, 1), что при низких давлениях приближенное значение $\Delta H_{\text{пл}}$ можно найти по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}} \approx \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{субл}} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{пар}} \right] \frac{RT^2}{P}$$

Вычислить при помощи этого уравнения теплоту плавления метана, если зависимость P от t может быть выражена следующими уравнениями (P в мм):

для кристаллического метана

$$\lg P = 6,30181 - \frac{320,303}{255,84 + t}$$

для жидкого метана

$$\lg P = 6,56430 - \frac{380,224}{264,804 + t}$$

$$(t_{\text{пл}} = -182,5)$$

Результат сравнить с экспериментальным значением $\Delta H_{\text{пл}} = 224$.

12. На основании изучения зависимости давления пара $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{ж})$ от температуры было предложено следующее уравнение

$$\lg P = \frac{11\,100}{T^2} - \frac{1\,050}{T} + 6,563 \quad (t = -60 \div 100)$$

Можно ли при помощи этого уравнения ориентировочно оценить зависимость $\Delta H_{\text{пар}}$ от температуры?

13. Под внутренней теплотой парообразования подразумевают величину

$$\Delta U_{\text{пар}} = \Delta H_{\text{пар}} - P(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}})$$

Показать, что

$$\frac{\Delta U_{\text{пар}}}{\Delta H_{\text{пар}}} = 1 - \frac{d \ln T}{d \ln P}$$

14. Теплота парообразования октана при $t = 125,7$ равна 70,4 кал/г. Найти изменение давления насыщенного пара при изменении температуры (мм/град) вблизи нормальной точки кипения, приняв, что $\partial T = \Delta T = 1^\circ$, и сопоставить со значением 21,7, найденным по уравнению

$$\frac{\partial P}{\partial T} \approx \frac{810 - 710}{t_{P=810} - t_{P=710}}$$

15. Для зависимости $\Delta H_{\text{пар}}$ метилового спирта от температуры предложено уравнение

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} = 266,7 - 41,5 \ln T$$

Найти повышение температуры кипения при увеличении давления на 1 мм при $t_{\text{н.т.к.}} = 64,7$ и сравнить с приближенным экспериментальным значением, равным 0,0321 град/мм.

16. Для воды при $t = 100$

$$H_{\text{г}} = 638,9 \quad \text{и} \quad H_{\text{ж}} = 100,04 \text{ ккал/кг}$$

Можно ли для точного расчета величины $\partial P / \partial T$ пользоваться уравнением (V, 2), если ошибка в значениях энтальпий не превышает 0,3%?

17. Определить расход теплоты в процессе изобарного нагревания ($P = 1$) 1 кг гексана от $t_1 = 20$ до $t_2 = 100$.

Для расчета воспользоваться следующими данными:

$$(C_P)_{C_6H_{14}}^{\text{ж}} (\text{кал/г}) = 0,4955 + 0,9362 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$(C_P)_{C_6H_{14}}^{\text{г}} (\text{кал/г}) = 0,2929 + 1,0921 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\lg P (\text{мм}) = 7,1584 - \frac{1322,65}{240,40 + t}$$

18. Температурная зависимость давления (в мм) насыщенного пара над кристаллическим и жидким аммиаком выражается соответственно уравнениями:

$$\lg P_{\text{NH}_3}^{\text{к}} = 10,00593 - \frac{1630,70}{T} \quad (\text{до тройной точки})$$

и

$$\lg P_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} = 11,83997 - \frac{1612,50}{T} - 0,012311T + 0,012521T^2$$

(от тройной точки до 240 °К)

1) Определить координаты тройной точки.

2) Найти $\Delta H_{\text{пл}}$ в тройной точке, считая пар аммиака идеальным газом.

Результат сравнить со справочным значением $\Delta H_{\text{пл}} = 1352$.

19. Зависимость давления пара водорода от температуры в интервале от $P = 1$ до $P_{\text{кр}}$ можно выразить следующим уравнением:

$$\lg P = -\frac{56,605}{T} + 3,8015 - 0,10458T + 0,003321T^2 - 0,0432197T^3$$

При $t = -245,73$

$$\Delta H_{\text{пар}} = 89,71 \text{ ккал/кг}$$

$$\rho^{\text{г}} = 0,00613 \text{ кг/л}; \quad \rho^{\text{ж}} = 0,06050 \text{ кг/л}$$

Согласуются ли эти данные друг с другом?

20. Найти мольную энтропию жидкого диметилацетилена при $t = 25$, если его мольная энтропия в парообразном состоянии при $P = 1$ и $t = 25$ равна 67,9, а зависимость P от t (в интервале от -30 до $+27,2$ °С) выражается уравнением

$$\lg P = 6,9567 - \frac{1050,57}{230,59 + t}$$

21. При исследовании давления пара никотина ($C_{10}H_{14}N_2$) получены следующие данные:

t	170	185	190	200	209	221	228
P , мм	100	160	180	240	300	400	500

Построить график $P = \varphi(t)$.

При помощи графика определить $\Delta S_{\text{пар}}$ при $t = 200$,

22. Давление насыщенного пара трехсернистой сурьмы выражается следующими данными:

t	795	834	844	853	856	869	952
P , мм	13	20	24	26	35	57	127

1. Произвести сглаживание экспериментальных данных при помощи графика $\lg P = \varphi(T^{-1})$.

2. Найти нормальную точку кипения и сравнить с экспериментальным значением 1080°C .

3. Определить давление пара при $t = 895$.

23. Температуры сублимации и кипения метана при различных давлениях имеют следующие значения:

P , мм	1	5	10	20	40
t	-205,40	-199,0	-195,5	-191,8	-187,7
P , мм	60	100	200	400	760
t	-185,1	-181,4	-175,5	-168,8	-161,5

Найти при помощи графика $\lg P - 1/T$: 1) координаты тройной точки (точки плавления); 2) молярные теплоты сублимации, парообразования и плавления.

Результаты решения сравнить с экспериментальными данными:

$$1) t = -182,5, \quad P = 70 \text{ мм}$$

$$2) \Delta H_{\text{пл}} = 224$$

24. На основании приведенной ниже температурной зависимости давления пара жидкого висмута вывести линейное уравнение $\lg P = \varphi(1/T)$ (пользуясь методом средних значений):

t	470	515	575	580	610	630	705
P , мм	0,0158	0,0521	0,00492	0,00502	0,01203	0,0204	0,0832

При помощи найденного уравнения вычислить $\Delta H_{\text{пар}}$.

25. Показать, что если пар является идеальным газом, то

$$\ln \frac{P^{\text{к}}}{P^{\text{ж}}} = \Delta H_{\text{пл}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right)$$

где $P^{\text{к}}$ — давление пара кристаллического вещества при T ; $P^{\text{ж}}$ — давление пара переохлажденной жидкости при T .

Воспользовавшись этим уравнением и графиком, построенным при решении задачи 23, найти $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{сн}}$. Расчет произвести при $T = 81,4$; результат сравнить с табличным значением $\Delta H_{\text{пл}} = 224$.

Насколько изменится результат, если температура переохлажденной жидкости будет найдена по уравнению (P в мм)

$$\lg P = 6,56430 - \frac{380,224}{264,804 + t}$$

26. Нормальная температура кипения иода равна 185°C ; $\Delta H_{\text{пар}} = 39,2$ кал/г. До какой температуры следует нагреть иод в

аппарате, в котором поддерживается $P = 100$ мм, чтобы обеспечить его перегонку?

27. Под каким давлением будет кипеть диэтиламин при $t = 20$, если нормальная точка кипения равна 58° , а $(\Delta H_{\text{пар}}) = 6655$?

28. Температура кипения жидкого метанола при $P = 200$ мм равна $34,7^\circ\text{C}$, а при $P = 400$ мм равна $49,9^\circ\text{C}$.

Вычислить температуру кипения под нормальным давлением и сравнить ее с наиболее достоверной величиной $t_{\text{н. т. к.}} = 64,7$.

29. Давление паров кристаллического ацетилена при $T = 132$ равно $1,7$ мм, а при $T = 153$ равно $27,6$ мм.

Найти теплоту плавления ацетилена, если удельная теплота парообразования его составляет $197,9$ кал/г.

30. Зависимость давления (в мм) насыщенного пара жидкого мышьяковистого ангидрида от температуры выражается уравнением

$$\lg P = -\frac{6670}{T} + 13,278$$

температура плавления равна 313°C и $\Delta H_{\text{пл}} = 7719$.

Найти при помощи уравнения, выведенного при решении задачи 25, давление пара над кристаллическим мышьяковистым ангидридом при $t = 310$ и сравнить со значением $P = 60$ мм, найденным экспериментально.

31. Температура кипения диэтилового эфира при $P = 600$ мм равна $t = 29,21$, а при $P = 900$ мм — $40,25$.

Можно ли принять величину $\partial P/\partial T$ в нормальной точке кипения равной $\Delta P/\Delta T$, если считать, что погрешность измерения давления пара не превышает 1% ?

32. Какое количество воздуха необходимо пропустить через сероуглерод при $P = 720$ мм и $t = 40$ для извлечения 30 г сероуглерода, если $\Delta H_{\text{пар}}$ сероуглерода при $t_{\text{н. т. к.}} = 46,5$ равно $85,03$ кал/г?

33. Проверьте справедливость уравнения (V, 4) на примере веществ, для которых значения $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}$ известны по условиям и решениям ранее приведенных примеров и задач данного раздела, и найдите численное значение константы (среднее арифметическое из всех).

34. Покажите, что если справедливо уравнение (V, 4), то уравнение (V, 3) примет вид

$$\lg P = -\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}}{4,575T} + 4,59$$

Проверьте справедливость этого соотношения на примере *m*-ксилола, для которого $t_{\text{н. т. к.}} = 139,1$, если давление насыщенного пара при $t = 110,2$ равно 350 мм.

35. Бромистый этил под давлением 900 мм кипит при $t = 44,01$. Воспользовавшись уравнением, найденным при решении предыдущей задачи, найти $t_{\text{н. т. к.}}$.

Результат решения сравнить с опытной величиной, равной 38,41.

36. Для зависимости теплоты парообразования жидкого сернистого ангидрида от температуры предложено уравнение

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} = 247 - 40,21 \ln T$$

Можно ли считать, что для жидкого сернистого ангидрида справедливо уравнение (V, 4), если по экспериментальным данным $t_{\text{н. т. к.}} = -10^\circ$?

37. Для бромистого этила, ацетона и жидкого сероводорода $t_{\text{н. т. к.}}$ соответственно равны 38,4; $-56,5$ и $-60,4^\circ\text{C}$.

Подогревание какого из этих соединений при $t \approx t_{\text{н. т. к.}}$ вызовет наибольшее увеличение давления?

38. Покажите, что если пар считать идеальным газом, то для веществ, удовлетворяющих уравнению (V, 4), соблюдаются следующие закономерности:

$$1) \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{V_{\text{г}}} \approx 0,256; \quad 2) T \frac{\partial P}{\partial T} \approx 10,6$$

2. МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Методы сравнительного расчета основаны на сопоставлении температур кипения или давлений пара различных веществ.

Температуры кипения можно найти при помощи *уравнений Дюринга*

$$T_2 = A_1 T_1 + B_1 \quad (\text{V, 5})$$

Генглейна

$$\ln T_2 = A_2 \ln T_1 + B_2 \quad (\text{V, 6})$$

$$\frac{1}{T_2} = A_3 \frac{1}{T_1} + B_3 \quad (\text{V, 7})$$

(или соответствующих им графиков), где T_2 и T_1 — температуры кипения сравниваемых веществ при равных давлениях пара.

Давление насыщенного пара можно определить по *уравнению Киреева*

$$\ln P_2 = A_4 \ln P_1 + B_4 \quad (\text{V, 8})$$

где P_2 и P_1 — давление паров сравниваемых веществ при равных температурах кипения (или при равных приведенных температурах кипения).

Все четыре уравнения выражают линейную зависимость соответствующих величин. Константы A и B могут быть определены графически или аналитически. Результаты расчета тем точнее, чем более сходны сравниваемые вещества,

Давления паров и температуры кипения могут быть найдены и методом выпрямления: на оси ординат откладывают в логарифмическом масштабе давление и под углом, близким к 45° , проводят (снизу вверх слева направо) прямую, которая должна выражать давление пара избранного для сравнения (стандартного) вещества; затем по зависимости P от T для стандартного вещества размечается шкала температур. В полученных координатах линии $P = \varphi(T)$ для других веществ практически будут прямыми, причем для родственных соединений они сходятся примерно в одной точке (если продолжить их дальше критических точек); последнее позволяет оценить давление пара данного гомолога по одной точке, если эта зависимость для других членов данного гомологического ряда известна.

Примеры

1. Температуры кипения метанола и воды при $P = 40$ мм соответственно равны $5,0$ и $34,1^\circ\text{C}$, а при $P = 100$ мм равны $21,2$ и $51,6^\circ\text{C}$.

Найти по приведенным ниже температурам кипения воды при различных давлениях температуры кипения метанола при тех же давлениях. Расчет произвести по уравнению (V, 5).

Результаты расчета сравнить с экспериментальными данными, которые также приведены ниже:

P , мм	5	10	20	60	200	400	760
$t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$	1,2	11,3	22,2	41,6	66,5	83,0	100,0
$t_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{ж}}$	-25,3	-16,2	-6,0	12,1	34,8	49,9	64,7

Решение. Вычисления производим по уравнению

$$T_{\text{CH}_3\text{OH}} = A_1 T_{\text{H}_2\text{O}} + B_1$$

константы которого определяем на основании температур кипения сравниваемых жидкостей при двух давлениях:

$$\text{для } P = 40 \text{ мм} \dots 5,0 + 273,2 = A_1 (34,1 + 273,2) + B_1$$

$$\text{для } P = 100 \text{ мм} \dots 21,2 + 273,2 = A_1 (51,6 + 273,2) + B_1$$

откуда

$$A_1 = \frac{16,2}{17,5} = 0,9205$$

поэтому

$$278,2 = 0,9205 \cdot 307,3 + B_1; \quad B_1 = 278,2 - 0,9205 \cdot 307,3 = -4,7$$

Следовательно,

$$T_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,9205 T_{\text{H}_2\text{O}} - 4,7$$

Подставляя в это уравнение приведенные в условии примера значения $T_{\text{H}_2\text{O}}$, находим $T_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}$. Результаты приводим ниже:

P , мм	5	10	20	60	200	400	760
$t_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}$	-25,3	-16,0	-6,0	11,9	34,8	50,0	65,6

Среднее расхождение между найденными результатами и приведенными в условии значениями $t_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}$ составляет около $0,2^\circ$.

2. Показать, что уравнение (V, 5) можно вывести из уравнения (V, 2), если допустить, что при равном давлении паров отношения теплоты парообразования к квадрату абсолютной температуры для сравниваемых

веществ пропорциональны друг другу, т. е.

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1}{T_1^2} = A_1 \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_2}{T_2^2}$$

где A_1 — константа пропорциональности.

Решение. Написав уравнение (V, 2а) для двух веществ при условии $P_1 = P_2$, получим:

$$\frac{d \ln P}{dT_1} = \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1}{RT_1^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT_2} = \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_2}{RT_2^2}$$

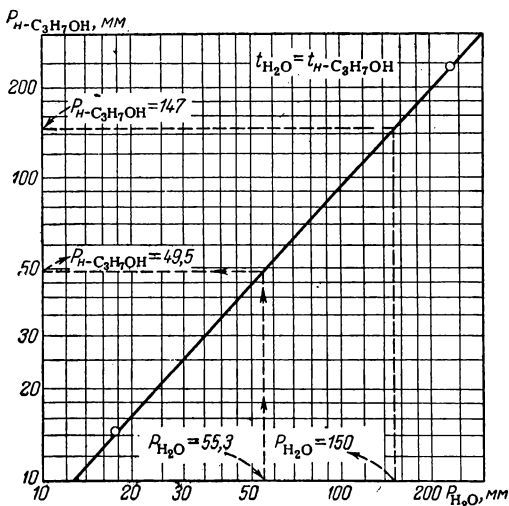


Рис. 24.

Разделив первое уравнение на второе, найдем:

$$\frac{dT_2}{dT_1} = \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1 / T_1^2}{(\Delta H_{\text{пар}})_2 / T_2^2} = \text{const} = A_1$$

откуда после интегрирования получим (V, 5).

3. Давления пара n -пропилового спирта при $t = 20$ и 70 соответственно равны 14,5 и 239 мм.

Построить график, отвечающий уравнению (V, 8), и найти:

- 1) давление пара n -пропилового спирта при $t = 40$;
- 2) температуру кипения под давлением 147 мм.

Результаты расчета сопоставить с опытными значениями, соответственно равными 50,2 мм и 60°C . В качестве вещества сравнения взять воду. Необходимые для расчета данные заимствовать из таблиц Вукаловича.

Решение. При $t = 20$ и $t = 70$ давление водяного пара соответственно равно 0,02383 и 0,3177 кгс/см² или 17,5 и 233,7 мм.

По двум точкам строим график (рис. 24)

$$\lg P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = \varphi(\lg P_{\text{H}_2\text{O}})$$

при $t_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = t_{\text{H}_2\text{O}}$.

1. По таблицам Вукаловича находим, что при $t = 40$ давление насыщенного водяного пара равно $0,0752 \text{ кгс/см}^2$ (55,3 мм); по графику определяем $P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} \approx 49,5$ (расхождение составляет около 1,4%).

2. По рис. 24 находим, что $P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 147 \text{ мм}$, отвечает $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 150 \text{ мм} = 0,204 \text{ кгс/см}^2$. Такое давление пара вода будет иметь при $t \approx 60,1$; следовательно, $t_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 60,1$ (расхождение составляет около $0,1^\circ$).

Задачи

1. Пользуясь найденным при решении примера 1 уравнением, рассчитать температуры кипения спирта при высоких давлениях по приведенным ниже температурам кипения воды. Результаты сравнить с экспериментальными данными:

P	2	5	10	20	30	40	50	60
$t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$	120,1	152,4	180,5	213,1	234,6	251,1	264,7	276,5
$t_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{ж}}$	84,0	112,5	138,0	167,8	186,5	203,5	214,0	224,0

2. Бензальдегид имеет $t_{\text{н. т. к.}} = 179,6$; давление пара бензальдегида при $t = 145$ равно 300 мм.

Построить график, отвечающий уравнению (V, 5), и найти:

1) температуру кипения при давлении 500 мм;

2) давление пара при $t = 112,5$.

Результаты сравнить с экспериментальными данными, соответственно равными $163,7^\circ$ и $112,5 \text{ мм}$. В качестве вещества сравнения взять воду. Необходимые для расчета данные заимствовать из таблиц Вукаловича.

3. По данным, приведенным в условиях примера 1 и задачи 1:

1) вывести уравнение (V, 6);

2) рассчитать по нему температуры кипения метилового спирта при давлениях: 5, 10, 20, 60, 200, 400 и 760 мм и 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 атм.

Сравнить с результатами, вычисленными по уравнению (V, 5).

4. Показать, что уравнение (V, 6) можно вывести из уравнения (V, 2), допустив, что при равных давлениях паров отношения теплоты парообразования к абсолютной температуре кипения сравниваемых веществ пропорциональны друг другу, т. е.

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1}{T_1} = A_2 \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_2}{T_2}$$

где A_2 — константа пропорциональности.

5. Какое допущение следует сделать для вывода уравнения (V, 7) из уравнения (V, 2)?

6. На основании решения примера 2 и задач 4 и 5 указать, какой вид примут уравнения (V, 5—7), если для сравниваемых жидкостей справедливо уравнение (V, 4).

7. Пользуясь соотношением

$$T_1 = \frac{(T_1)_{\text{н. т. к.}}}{(T_2)_{\text{н. т. к.}}} T_2$$

(см. результат решения задачи 6), найти температуру кипения бромбензола при $P = 100$ мм, если при том же давлении температура кипения иодбензола равна 119,1, а нормальные температуры кипения бромбензола и иодбензола соответственно равны 156,1 и 188,6 °C.

Результат сравнить с экспериментальным значением, равным 90,6.

8. Пользуясь приведенными в условиях примера 1 и задачи 1 данными:

1) вывести уравнение (V, 7) для метанола;

2) рассчитать температуры его кипения при давлениях 5, 10, 20, 60, 200, 400 и 760 мм и 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 атм.

9. Коэффициенты A_1 , A_2 и A_3 уравнений (V, 5—7) определяются следующими соотношениями:

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1}{T_1^2} = A_1 \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_2}{T_2^2} \quad (\text{a})$$

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1}{T_1} = A_2 \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_2}{T_2} \quad (\text{б})$$

$$(\Delta H_{\text{пар}})_1 = A_3 (\Delta H_{\text{пар}})_2 \quad (\text{в})$$

где T_1 и T_2 — температуры кипения сравниваемых веществ при одинаковом давлении. Для метанола и воды $A_1 = 0,9205$; $A_2 = 1,016$; $A_3 = 1,121$ (см. пример 1 и задачи 3 и 8).

Найти при помощи этих уравнений $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{CH}_3\text{OH}}$ при $P = 1$, если при этом давлении $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} = 538,9$ кал/г.

Результат расчета сопоставить с экспериментальным значением, равным 262,8 кал/г.

Для расчета воспользоваться данными, приведенными в условии примера 1, и результатами решения примера 1 и задач 3 и 8.

10. Пользуясь данными, приведенными в условии задачи 9, найти теплоту парообразования метанола при $P = 40$, если при этом давлении температура кипения воды равна 251,1 °C, а теплота парообразования воды 408,4 ккал/кг; температура кипения метанола равна 203,5°.

Результат расчета сравнить с экспериментальным значением (141,3 кал/г).

11. Давление насыщенного пара воды и метанола при $t = 5$ соответственно равно 6,5 и 40 мм, а при $t = 50$ эти величины имеют значения 92,5 и примерно 400 мм.

Найти по приведенным ниже давлениям пара воды давление пара метанола при тех же температурах.

Результаты сравнить со следующими данными:

t	0	30	70
$P_{\text{H}_2\text{O}}$, мм	4,575	31,82	233,7
$P_{\text{CH}_3\text{OH}}$, мм	~ 25	145	927

12. Теплоты парообразования хлористого этилидена и хлористого кремния при $t \approx 56,6$ равны соответственно $\sim 68,7$ и $\sim 39,7$ кал/г, давление пара над обеими жидкостями 741 мм.

Найти давление пара хлористого кремния при $t = 20,4$, если при этой температуре давление пара хлористого этилидена равно 200 мм.

13. Показать, что уравнение (V, 8) может быть получено из уравнения (V, 2) как при условии $T_1 = T_2$, так и при условии $T_1/(T_1)_{\text{кр}} = T_2/(T_2)_{\text{кр}}$.

14. Давление пара α -пинена ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) при $t = 90,5$ и 110,3 равно соответственно 100 и 200 мм.

Определить по методу выпрямления $t_{\text{н. т. к.}}$ и $P_{t=72}$. График построить по зависимости $P = \varphi(t)$ для воды; результат сравнить с экспериментальными значениями, соответственно равными 156 °C и 49 мм.

3. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Координаты критической точки определяются совместным решением уравнения состояния и уравнений

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \quad (\text{V, 9})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \quad (\text{V, 9a})$$

выражающих условия перегиба критической изотермы.

Значение $P_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$ можно найти из опыта; кроме того, одну величину можно рассчитать аналитически или графически по другой, используя связь между температурой кипения и давлением насыщенного пара.

Значение $V_{\text{кр}}$ обычно определяется при помощи *правила прямолинейного диаметра*, согласно которому полусумма плотностей кипящей жидкости ($\rho^{\text{ж}}$) и насыщенного пара ($\rho^{\text{г}}$) является линейной функцией температуры:

$$\frac{\rho^{\text{ж}} + \rho^{\text{г}}}{2} = a + bt \quad (\text{V, 10})$$

Был предложен также ряд полуэмпирических и эмпирических уравнений. Так, можно воспользоваться уравнением

$$\frac{T_e}{T_{кр}} = 0,283 \left(\frac{M}{\rho_{н.т.к.}^{ж}} \right)^{0,18} \quad (V, 11)$$

где M — молекулярный вес;

$\rho_{н.т.к.}^{ж}$ — плотность жидкости в нормальной точке кипения, г/мл; T_e — температура, при которой жидкость находится в равновесии с насыщенным паром, причем в 22,4 л содержится 1 моль пара.

T_e можно найти по рис. 25, на котором приведена зависимость $T_e - T_{н.т.к.}$ от $T_{н.т.к.}$ (метод Киреева — Ватсона).

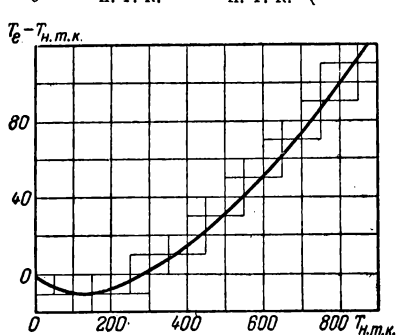


Рис. 25.

Мейсснер и Реддинг предложили уравнения:

$$V_{кр} = (0,377П + 11,0)^{1,25} \quad (V, 12)$$

$$T_{кр} = 1,70T_{н.т.к.} - 2 \quad (V, 13)$$

$$T_{кр} = 1,41T_{н.т.к.} + 66 - 11F \quad (V, 14)$$

$$T_{кр} = 1,41T_{н.т.к.} + 66 - r(0,383T_{н.т.к.} - 93) \quad (V, 15)$$

$$T_{кр} = 1,027T_{н.т.к.} + 159 \quad (V, 16)$$

$$P_{кр} = \frac{20,8T_{кр}}{V_{кр} - 8} \quad (V, 17)$$

где $П$ — паракор; F — число атомов фтора в молекуле вещества; r — отношение числа нециклических атомов углерода к общему их числу в молекуле.

Уравнение (V, 13) применяется для простых веществ независимо от их температуры кипения (если $T_{н.т.к.} > 235$); уравнение (V, 14) — для веществ, содержащих галоиды и серу; уравнение (V, 15) — для ароматических соединений и нафтен, не содержащих галоидов и серы; уравнение (V, 16) — для прочих веществ, не содержащих галоидов и серы. Последние три уравнения применимы для соединений с $T_{н.т.к.}$ от 236 до 600.

Для приближенной оценки критических параметров можно воспользоваться соотношением

$$\frac{P_{кр} \cdot V_{кр}}{T_{кр}} \approx 22 \quad (V, 18)$$

а также следствиями принципа соответственных состояний (гл. VI).

Примеры

1. Показать при помощи уравнения (V, 9) и уравнения

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

(см. задачу 6, стр. 68), что в критической точке

$$C_{P_{кр}} = \infty$$

Решение. В соответствии с соотношением

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

и уравнением (V, 9)

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial V/\partial T)_P} = 0$$

Так как в критической точке производная $(\partial P/\partial T)_V$ является величиной конечной, то

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

Поэтому в соответствии с уравнением, приведенным в условии примера

$$C_{P_{кр}} = \infty$$

2. Плотность кипящего гелия и его насыщенного пара имеет следующие значения:

T	4,59	4,23	3,90	3,30
$\rho^{\text{ж}}$, г/мл	0,1165	0,1253	0,1311	0,1395
$\rho^{\text{г}}$, г/мл	0,02368	0,01637	0,01176	0,006435
T	2,56	2,37	2,30	
$\rho^{\text{ж}}$, г/мл	0,1457	0,1466	0,1469	
$\rho^{\text{г}}$, г/мл	0,002079	0,001368	0,001159	

1. Найти при помощи правила прямолинейного диаметра критическую плотность гелия, если $T_{кр} = 5,19$. Расчет произвести графически.

2. Чему равна плотность кипящего гелия при $T = 4,71$, если $\rho^{\text{г}} = 0,02699$ г/мл? Результат расчета сопоставить с величиной $\rho^{\text{ж}} = 0,1139$ г/мл.

3. Определить температуру, при которой начнет конденсироваться перегретый пар гелия, если $\rho^{\text{г}} = 0,120$ г/мл.

Решение. Строим график (рис. 26) в координатах $\rho^{\text{ж}}$, $\rho^{\text{г}} = \varphi(T)$. Найдя при каждой температуре значения $(\rho^{\text{ж}} + \rho^{\text{г}})/2$, соединяем полученные точки и продолжаем линию до пересечения с вертикалью $T_{кр}$.

1. Точка пересечения K соответствует

$$\rho_{кр}^{\text{ж}} = 0,069 \text{ г/мл} \quad \text{или} \quad V_{кр} \approx \frac{4,00}{0,069} = 57,97$$

2. Так как при $T = 4,71$

$$\frac{\rho^{\text{ж}} + \rho^{\text{г}}}{2} \approx 0,0695$$

то

$$\frac{\rho^{\text{ж}} + 0,02699}{2} = 0,0695 \quad \text{и} \quad \rho^{\text{ж}} \approx 0,112 \text{ г/мл}$$

что отличается от опытного значения на 1,7%.

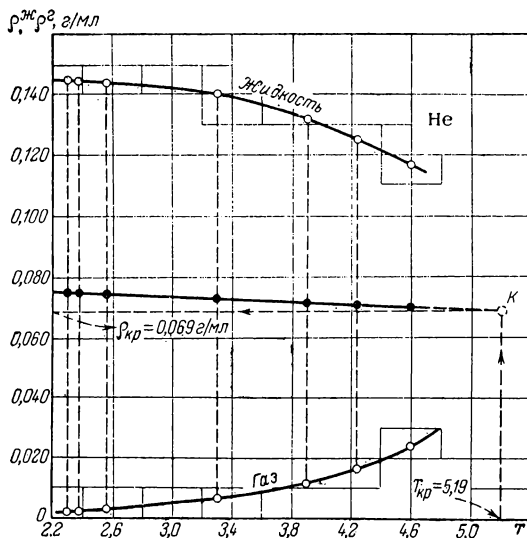


Рис. 26.

3. По графику находим $T \approx 4,44$.

Задачи

1. Показать, что в случае справедливости уравнения (IV, 1) критические параметры вещества равны

$$P_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2} \quad T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb} \quad V_{\text{кр}} = 3b$$

Пользуясь этими соотношениями, определить константы a и b уравнения (IV, 1) для ацетонитрила (CH_3CN), если

$$t_{\text{кр}} = 274,7 \quad \text{и} \quad P_{\text{кр}} = 47,7$$

2. Найти выражения для расчета $P_{\text{кр}}$, $V_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$, если справедливо уравнение Дитеричи

$$P(V - b) = RTe^{\frac{a}{RTV}}$$

3. Чему равен в критической точке коэффициент $(\partial V / \partial P)_T$ (рассмотреть на примере газа, описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса)?

4. Найти уравнение прямолинейного диаметра для кислорода, если

$$t_{кр} = -118,8, \quad V_{кр} = 0,00233 \text{ м}^3/\text{кг}$$

и при $t = -182$

$$\rho^ж = 1,1415 \quad \text{и} \quad \rho^г = 0,0051 \text{ г/мл}$$

5. Воспользовавшись уравнением (V, 4) и приближенным соотношением

$$T_{кр} = \frac{3}{2} T_{н. т. к.}$$

найти $t_{кр}$ для ацетона, если $(\Delta H_{пар})_{н. т. к.} = 123,7 \text{ кал/г}$.

Результат сравнить с наиболее достоверным значением, приведенным в Приложении VIII.

6. Для выражения зависимости давления насыщенного пара этана от температуры в области высоких давлений были предложены следующие уравнения:

$$1) \lg P = -\frac{810,16}{T} + 4,3371$$

$$2) \lg P = 4,6728 - \frac{1030,63}{312,23 + t}$$

$$3) \lg P = -\frac{780,24}{T} + 4,2563 - 0,03103T + 1,4 \cdot 10^{-11} (T - 238)^5$$

Определить критическое давление этана, если его $t_{кр} = 32,3$.

На основании результатов расчета указать, какое из приведенных выше уравнений является наиболее точным для вычисления давления пара в непосредственной близости к критической точке, если критическое давление этана по наиболее достоверным данным равно 48,2 атм.

7. При высоких температурах давление насыщенного пара бутена-1 имеет следующие значения:

t	110	120	130	140
P	21,31	25,51	30,29	35,69

Найти критическую температуру, если $P_{кр} = 40,0$. Определение произвести графически. Результат сопоставить с наиболее достоверной величиной, равной $147,2^\circ\text{C}$. Рекомендуемый масштаб: $1/T \dots 0,0001 \text{ град}^{-1} = 50 \text{ мм}$ и $\lg P \dots 0,1 = 50 \text{ мм}$.

8. Нормальная температура кипения этана равна $-88,62^\circ\text{C}$, а плотность кипящей при $t_{н. т. к.}$ жидкости равна $0,546 \text{ г/мл}$. Вычислить при помощи метода Киреева—Ватсона критическую температуру и сравнить с экспериментальной, равной $32,2^\circ\text{C}$.

9. Найти при помощи уравнений (V, 12) — (V, 17) критические параметры этилизобутирата ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), если $t_{н. т. к.} = 110$.

Результаты сопоставить с экспериментальными данными:

$$t_{кр} = 280; \quad P_{кр} = 30; \quad \rho_{кр} = 0,276 \text{ г/мл}$$

Для расчета воспользоваться следующими значениями паравых: 4,8(С); 17,1(Н); 20(О).

10. Пользуясь значениями $t_{кр}$ и $P_{кр}$, указанными в условии предыдущей задачи, вычислить критическую плотность этилизобутирата. Для расчета воспользоваться уравнением (V, 18).

Результат расчета сопоставить со значением $\rho = 0,276$ г/мл.

4. ТЕПЛОЕМКОСТИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ И ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Теплоемкость равновесной (насыщенной) фазы равна

$$C_{\text{равн}} = C_P - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{равн}} \quad (\text{V}, 19)$$

где $(\partial P / \partial T)_{\text{равн}}$ берется вдоль равновесной кривой.

Для кипящей жидкости при температурах, далеких от критической, и для плавящегося кристаллического тела производная $(\partial V / \partial T)_P$ очень мала; поэтому для них можно пренебречь вторым членом правой части уравнения (V, 19).

Точная зависимость теплоты фазового превращения от температуры выражается уравнением (V, 1). Кроме того, можно воспользоваться строгим термодинамическим соотношением

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_{\text{равн}} + \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{V}, 20)$$

которое в соответствии с уравнениями (V, 19) и (V, 1) может быть преобразовано в

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T} \left[1 - \frac{T}{\Delta V} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (\text{V}, 21)$$

В этих уравнениях $\Delta C_{\text{равн}}$, ΔH , ΔC_P и ΔV представляют разности соответствующих молярных характеристик сосуществующих фаз.

Уравнения (V, 20) и (V, 21) служат, главным образом, для проверки надежности значений термодинамических величин. Уравнение (V, 20) применяется также для вычисления теплоемкости насыщенного пара.

Так как для плавления и перехода из одной модификации в другую производная $(\partial \Delta V / \partial T)_P$ невелика, то для этих равновесий уравнение (V, 21) принимает вид

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{V}, 22)$$

Для случая практически наиболее важного фазового превращения — парообразования — при $T \ll T_{кр}$ можно принять величину

ΔV равной V_g ; тогда, считая насыщенный пар идеальным газом, по уравнению (V, 21) получим

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx C_p^g - C_p^j \quad (\text{V, 23})$$

[Это уравнение менее точно, чем уравнение (V, 20) при замене в нем $C_{\text{равн}}^j$ на C_p^j].

Зависимость $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$ можно также найти при помощи различных полуэмпирических и эмпирических методов, в частности по уравнениям Кудрявцева

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} \approx A_1 \ln T + B_1 \quad (\text{V, 24})$$

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} \approx A_2 \ln T + B_2 T + C \quad (\text{V, 25})$$

и по рекомендованному автором уравнению

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_2}{(\Delta H_{\text{пар}})_1} \approx K \quad (\text{V, 26})$$

где A_1 , B_1 , A_2 , B_2 , C и K — константы; $(\Delta H_{\text{пар}})_1$ и $(\Delta H_{\text{пар}})_2$ — теплоты парообразования сравниваемых веществ при температурах, одинаково удаленных от их критических температур,

Некоторые другие методы расчета ΔH рассмотрены в разд. 1 и 2 этой главы, в разд. 2 гл. VI (стр. 156), а также в гл. VII (стр. 160).

Примеры

1. Найти при помощи уравнения (V, 19) $C_{\text{равн}}^g$ для водяного пара при $t = 100$. Для расчета воспользоваться данными, приведенными ниже:

$$V_g = 1,673, \quad V_j = 0,0010435 \text{ м}^3/\text{кг}, \quad \Delta H_{\text{пар}} = 538,9 \text{ ккал/кг}$$

Результат сопоставить с экспериментальным значением $C_{\text{равн}}^g = -1,07 \text{ кал/(г} \cdot \text{град)}$.

Решение. В соответствии с уравнением (V, 1)

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{538,9 \cdot 41,293}{373,2 (1673 - 1,0435)} = 0,03566$$

Будем считать, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \approx \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_P \quad \text{и} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \approx \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_P$$

где ΔV , ΔH и ΔT — небольшие изменения объема и энтальпии пара и соответствующее им незначительное изменение температуры вдоль изобары.

Поэтому, приняв $P = 1$ кгс/см², находим по таблицам Вукаловича:

t	100	110
V , м ³ /кг	1,730	1,781
H , ккал/кг	639,1	644,2

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{1,781 - 1,730}{110 - 100} = 0,0051 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{град}) = 5,1 \text{ мл}/(\text{г} \cdot \text{град})$$

и

$$C_P \approx \frac{644,2 - 639,1}{110 - 100} = 0,51 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град}) = 0,51 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{град})$$

Подставляя найденные величины в уравнение (V, 19), получаем

$$C_{\text{равн}}^G = 0,51 - \frac{373,2 \cdot 5,1 \cdot 0,03566}{41,293} = -1,13 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{град})$$

что отличается от указанного в условии значения на 5,3%.

2. При изучении термодинамических свойств бензола было установлено, что $(C_{\text{нас}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$ в интервале 72—267 °С положительна, а при $t < 72$ и $t > 267$ — отрицательна. Можно ли по этим данным судить о характере ортобарной кривой на диаграмме $T-S$ для бензола? Какие выводы можно сделать на основании найденных результатов, если сопоставить значения $(C_{\text{равн}})_{\text{C}_6\text{H}_6}^G$ и $(C_{\text{равн}})_{\text{H}_2\text{O}}^G$?

Решение. Из соотношения

$$C_{\text{равн}} = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_{\text{равн}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{равн}}$$

полученного из уравнения (III, 1), следует, что для паров бензола

$$\text{при } t = 72 \div 267 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{равн}} > 0$$

$$\text{при } 72 > t > 267 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{равн}} < 0$$

Для водяного же пара при всех температурах

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{равн}} < 0$$

(см. рис. 21).

Для жидкой фазы независимо от природы вещества

$$C_{\text{равн}}^J \approx C_P^J > 0$$

Поэтому ветвь ортобарной кривой, относящаяся к кипящей жидкости, будет характеризоваться неравенством

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{равн}} > 0$$

Результаты решения этого примера схематически изображены на рис. 27, на котором показаны также кривые адиабатного сжатия (OB) и адиабатного расширения (OA) насыщенного пара. Из рис. 27 видно, что если адиабатное сжатие паров бензола (в интервале $72—267^\circ\text{C}$) приводит к его увлажнению, то адиабатное сжатие паров воды вызывает ее перегрев.

Конденсация насыщенного водяного пара при адиабатном расширении является одной из причин того, что барометрическое давление в дождливую погоду падает.

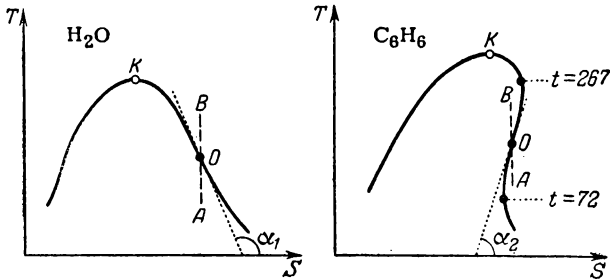


Рис. 27.

3. Показать, что уравнение (V, 21) можно преобразовать в

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T}$$

Решение. Если переписать уравнение (V, 21) в виде

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

то в соответствии с уравнением (V, 1)

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \Delta V \frac{\partial P}{\partial T} - T \frac{\partial P}{\partial T} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P + \left[\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \right] \frac{\partial P}{\partial T}$$

Так как для каждой из равновесных фаз

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

то, заменяя выражение, стоящее в квадратных скобках, на $(\partial \Delta H / \partial P)_T$, получим искомое уравнение.

4. Теплота парообразования бензола при $t = 40$ и 120 соответственно равна $421,4$ и $362,8$ дж/г.

Найти мольную теплоту парообразования бензола при $t = 0, 80, 160, 200, 240$ и 280 .

Результаты сравнить со справочными значениями:

t	0	80	160	200	240	280
$\Delta H_{\text{пар}}$	8360	7359	6133	5351	4227	2141

Решение. Пересчитывая приведенные в условии примера данные в кал/моль, получаем

$$\Delta H_{t=40} = 421,4 \cdot 78,1 \cdot 0,239 = 7866$$

$$\Delta H_{t=120} = 362,8 \cdot 78,1 \cdot 0,239 = 6772$$

Затем наносим на график $\Delta H_{\text{пар}}/T = \varphi(\lg T)$ (рис. 28) две точки:

$$\lg T_1 = 2,4958;$$

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} = \frac{7866}{313,2} = 25,11$$

и

$$\lg T_2 = 2,5946;$$

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} = \frac{6772}{393,2} = 17,22$$

Соединяя эти точки прямой, в соответствии с уравнением (V,24)

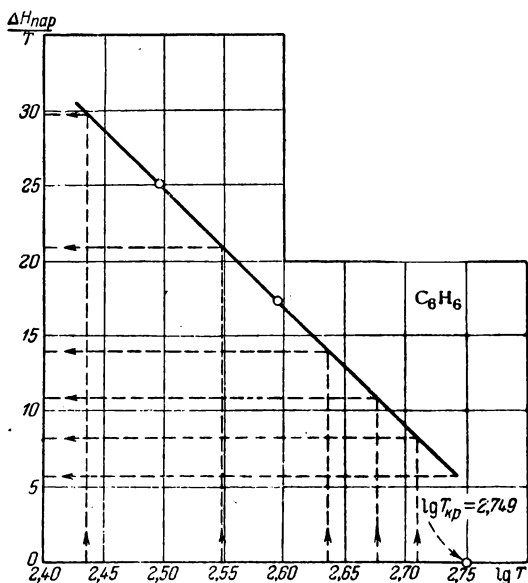


Рис. 28.

путем экстраполяции и интерполяции значения $\Delta H_{\text{пар}}$ при заданных находим:

t	0	80	160	200	240	280
$\lg T$	2,436	2,548	2,637	2,675	2,710	2,743
$\Delta H_{\text{пар}}/T$	29,8	20,9	14,0	11,0	8,2	5,6
$\Delta H_{\text{пар}}$	8130	7380	6070	5210	4210	3100

Если исключить последнее значение, расхождение между опытными и расчетными данными составит около 1,4%.

5. Теплота парообразования четыреххлористого углерода при $t = 80$ равна 7024 кал/моль.

Найти по уравнению (V, 26) $\Delta H_{\text{пар}}$ при $t = 260$ и сопоставить с экспериментальным значением этой величины (3063 кал/моль), если $(t_{\text{кр}})_{\text{CCl}_4} = 283,1$. В качестве стандартного вещества взять воду.

Для расчета воспользоваться таблицами Вукаловича.

Решение. Теплота парообразования CCl_4 дается при

$$(t_{\text{кр}} - t)_{\text{CCl}_4} = (t_{\text{кр}} - t)_{\text{H}_2\text{O}} = 283,1 - 80 = 203,1$$

поэтому

$$t_{\text{H}_2\text{O}} = 374,2 - 203,1 = 171,1$$

По таблицам Вукаловича при этой температуре

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 488,3 \text{ ккал/кг (8 799 кал/моль)}$$

Следовательно, для CCl_4 константа уравнения (V, 26) равна

$$K = \frac{7\,024}{8\,799} = 0,798$$

Определяем $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{CCl}_4}$ при $t = 260$

$$(t_{\text{кр}} - t)_{\text{CCl}_4} = 283,1 - 260 = 23,1$$

поэтому

$$t_{\text{H}_2\text{O}} = 374,2 - 23,1 = 351,1$$

По таблицам Вукаловича при этой температуре

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} = 208,9 \text{ ккал/кг (3764 кал/моль)}$$

В соответствии с найденным значением K_{CCl_4} получаем

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{CCl}_4} = 3764 \cdot 0,798 = 3004$$

что отличается от приведенного в условии значения на 2,0%.

Задачи

1. Рассчитать при помощи уравнения (V, 20) $C_{\text{равн}}$ для воды при $t = 100$ и сравнить полученный результат с результатами расчета по уравнению (V, 19) (см. пример 1).

Для вычисления воспользоваться следующими данными:

t	99	100	101
$\Delta H_{\text{пар}}, \text{ ккал/кг}$	539,5	538,9	538,3

2. На рис. 29 приведена зависимость $\Delta H_{\text{пар}}$ от температуры для фреона-21 (CHCl_2F).

Найти $C_{\text{равн}}^{\text{г}}$ — $C_{\text{равн}}^{\text{ж}}$ при $t = 0, 60$ и 130 .

3. Показать, что при некоторых допущениях точное уравнение (V, 19) можно заменить для насыщенного пара соотношением

$$C_{\text{равн}}^{\text{г}} = C_P^{\text{г}} - \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T}$$

При помощи этого уравнения найти теплоемкость насыщенного водяного пара при $t = 100$. Необходимые данные заимствовать из решения примера 1.

Результат сопоставить с результатами решения примера 1 и задачи 1.

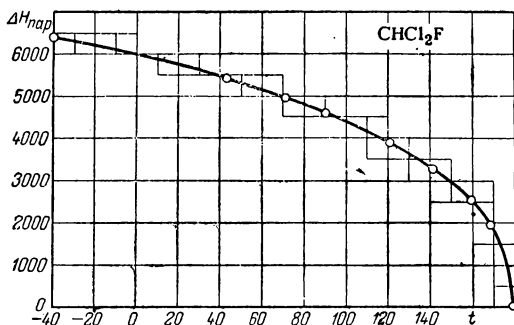


Рис. 29.

4. Теплоемкость твердого и жидкого *m*-ксилола при $T_{\text{н. т. пл}} = 225$ соответственно равна $\sim 29,22$ и $\sim 39,71$ кал/(моль·град). Теплота плавления равна примерно 2800 кал/моль.

Найти приближенное значение изменения теплоты плавления с температурой, отнесенное к 1° .

5. Теплота парообразования *n*-пентана при $t = 33,5$ равна 84,14 кал/г. Теплоемкость жидкого пентана при $t = 34$ равна примерно 0,524 кал/г; теплоемкость парового пентана равна приблизительно 0,40 кал/г.

Найти теплоту парообразования при $t = 6,4$ и сравнить с опытным значением 91,87 кал/г.

6. Теплоты парообразования этана при $T = 200$ и 270 соответственно равны 3226 и 2290 кал/моль.

Вывести уравнение (V, 24).

Рассчитать по нему $\Delta H_{\text{пар}}$ при $T = 240$ и $T = 295$.

Результаты вычисления сравнить с величинами, найденными по экспериментальным данным и соответственно равными 2830 и примерно 1381 кал/моль.

Объяснить причины расхождения результатов.

7. Теплоты парообразования этана при $T = 200, 240$ и 270 соответственно равны 3226, 2830 и 2290 кал/моль.

Вывести уравнение (V, 25).

Найти $\Delta H_{\text{пар}}$ при $T = 280$.

Результат сравнить с величиной $\Delta H_{\text{пар}} = 2014$, найденной по экспериментальным данным.

8. Теплота парообразования пропана при $t_{\text{н. т. к.}} = -42,0$ равна 4490 кал/моль; теплота парообразования гептана при $t_{\text{н. т. к.}} = 98,3$ равна 7660 кал/моль.

Считая, что в гомологическом ряду этан — октан константа уравнения (V, 26) меняется линейно с изменением числа атомов углерода, найти:

1) зависимость константы K уравнения (V, 26) от числа атомов углерода;

2) теплоту парообразования этана при $T = 184,1$;

3) $\Delta H_{\text{пар}}$ бутана при $t_1 = -0,5$ и $t_2 = 94,45$.

Результаты сравнить со значениями, найденными по экспериментальным данным (соответственно 3514, 5350 и 63,20 кал/г). Теплоты образования воды, необходимые для расчета, взять из таблиц Вукаловича.

ОБОБЩЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА *

1. ГАЗЫ

Обобщенные методы расчета термодинамических величин наиболее широкое применение получили для вычисления свойств газов. Эти методы основаны на принципе соответственных состояний и позволяют по приведенной температуре $\tau = T/T_{кр}$ и приведенному давлению $\pi = P/P_{кр}$ (используя в отдельных случаях известные значения некоторых свойств) приближенно рассчитать при помощи уравнений или графиков различные свойства веществ в значительном интервале температур и давлений.

Соотношение *давление — объем — температура* определяется по зависимости коэффициента сжимаемости z от π и τ (рис. 30).

Коэффициент сжимаемости смеси $z_{см}$ может быть найден следующими способами:

1) по рис. 30 определяется коэффициент сжимаемости z_i каждого компонента; затем вычисляется $z_{см}$ по уравнению

$$z_{см} = \sum N_i z_i \quad (VI, 1)$$

2) смесь рассматривается как чистый газ и ей приписываются значения псевдокритических параметров

$$T'_{кр} = \sum N_i (T_{кр})_i \quad P'_{кр} = \sum N_i (P_{кр})_i \quad (VI, 2)$$

затем вычисляются псевдоприведенные параметры

$$\tau' = \frac{T}{T'_{кр}} \quad \pi' = \frac{P}{P'_{кр}}$$

и, наконец, по рис. 30 определяется $z_{см}$.

Найдя тем или иным способом $z_{см}$, вычисляют объем смеси по уравнению (IV, 5). Если для расчета заданы не P и T , а P и V или T и V , то расчет осуществляется методом подбора.

Фугитивность вычисляется при помощи графика $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$, представленного на рис. 31; более точные значения γ могут быть найдены по таблице (Приложение IX), охватывающей больший по сравнению с графиком интервал значений π и τ .

Расчет зависимости *энтальпии и теплоемкости* от температуры и давления производится при помощи графиков

$$\frac{H^\circ - H}{T_{кр}} = \varphi(\pi, \tau) \quad (\text{рис. 32}) \quad \text{и} \quad C_P - C_P^\circ = \varphi(\pi, \tau) \quad (\text{рис. 33})$$

* Значения критической температуры и критического давления, необходимые для вычислений, см. в Приложении VIII.

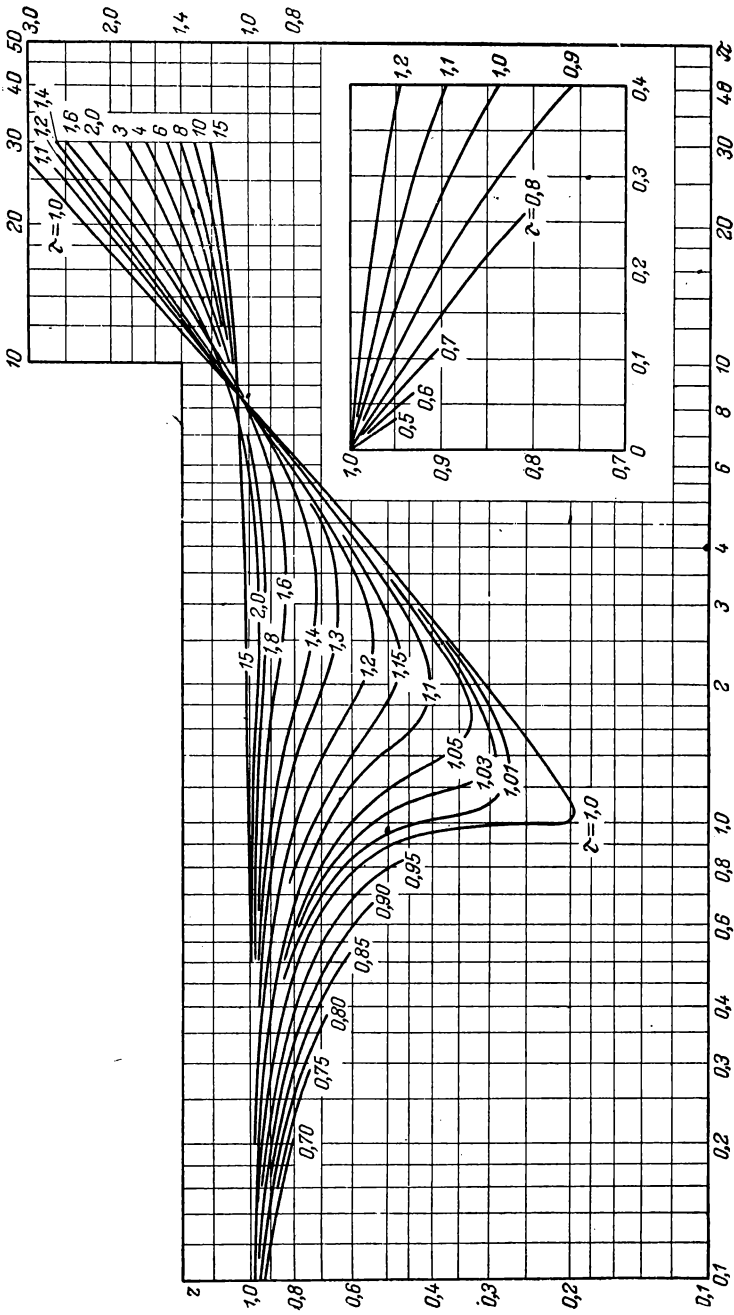


Рис. 30.

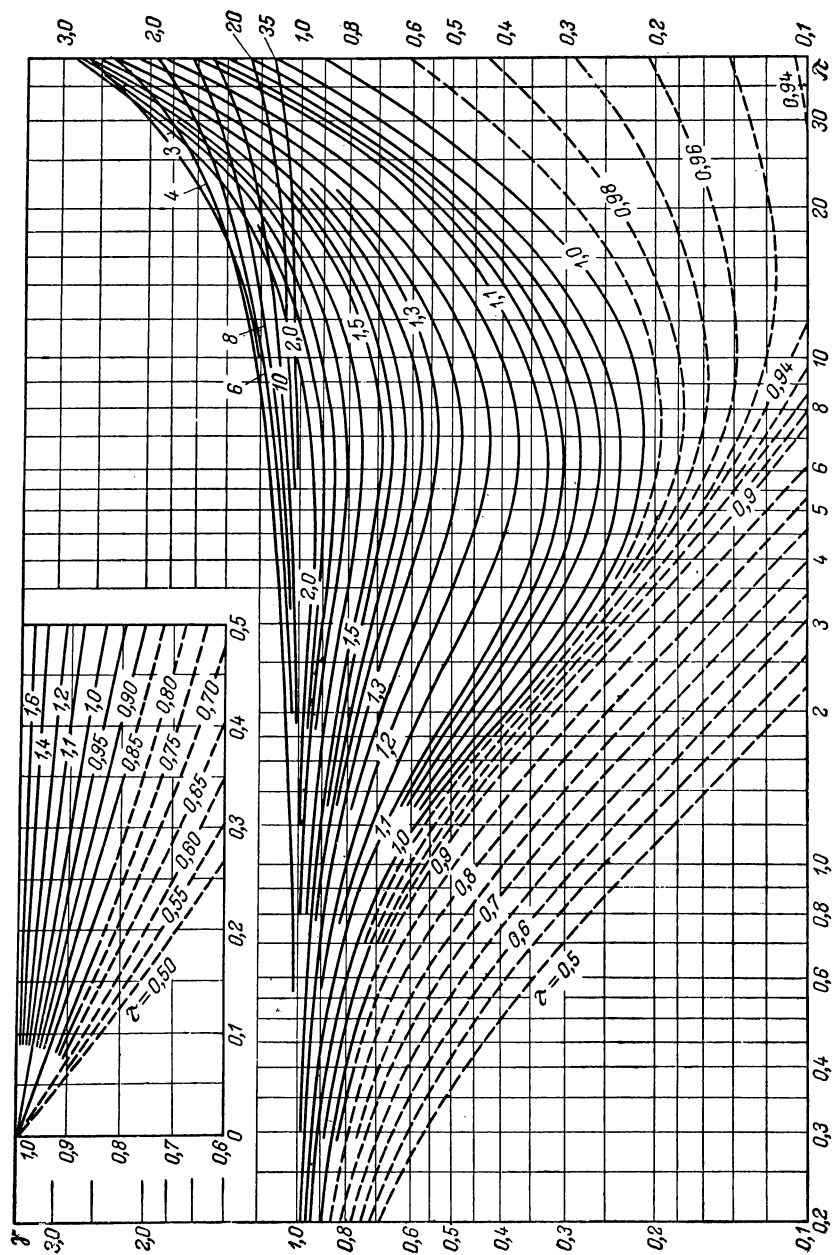


Рис. 31.

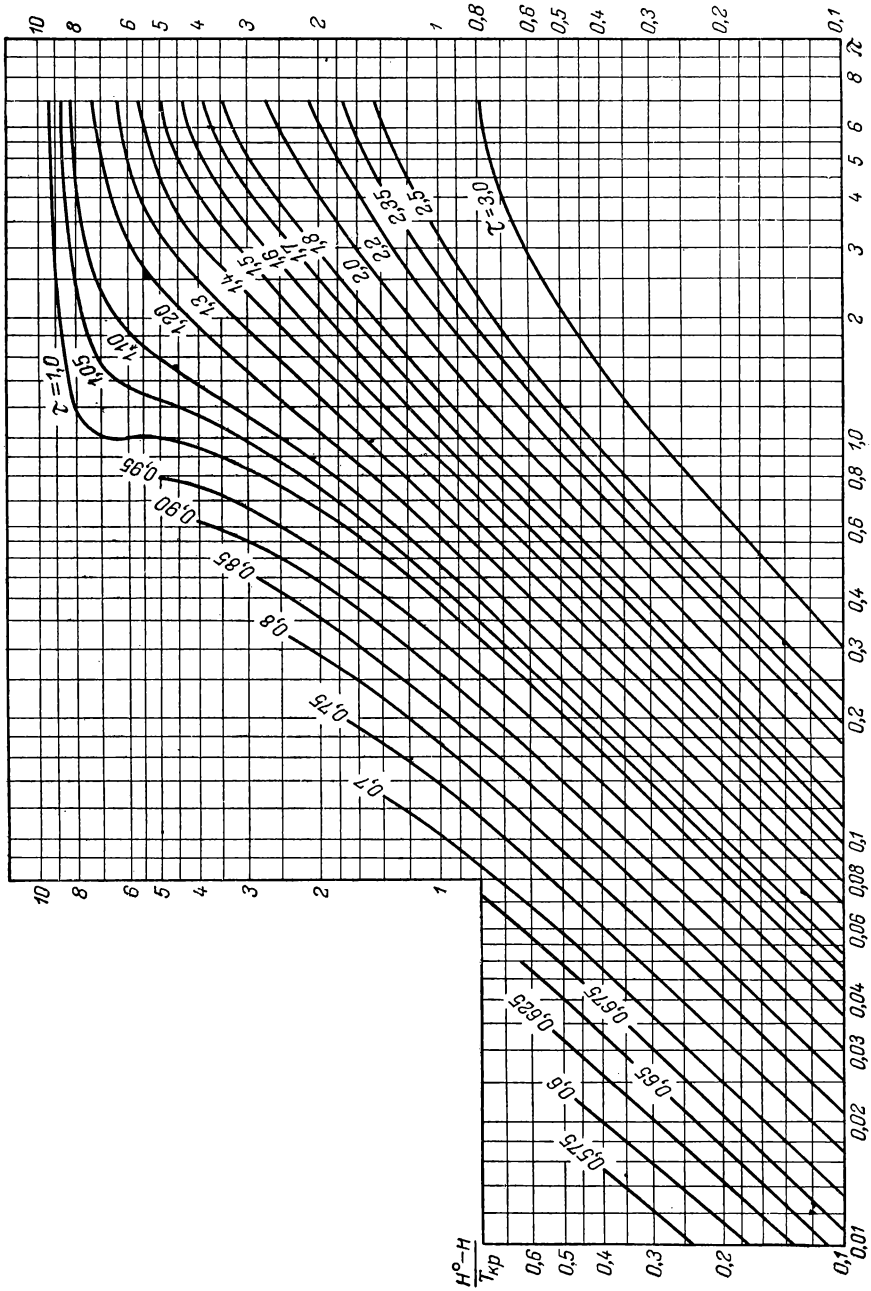


Рис. 32.

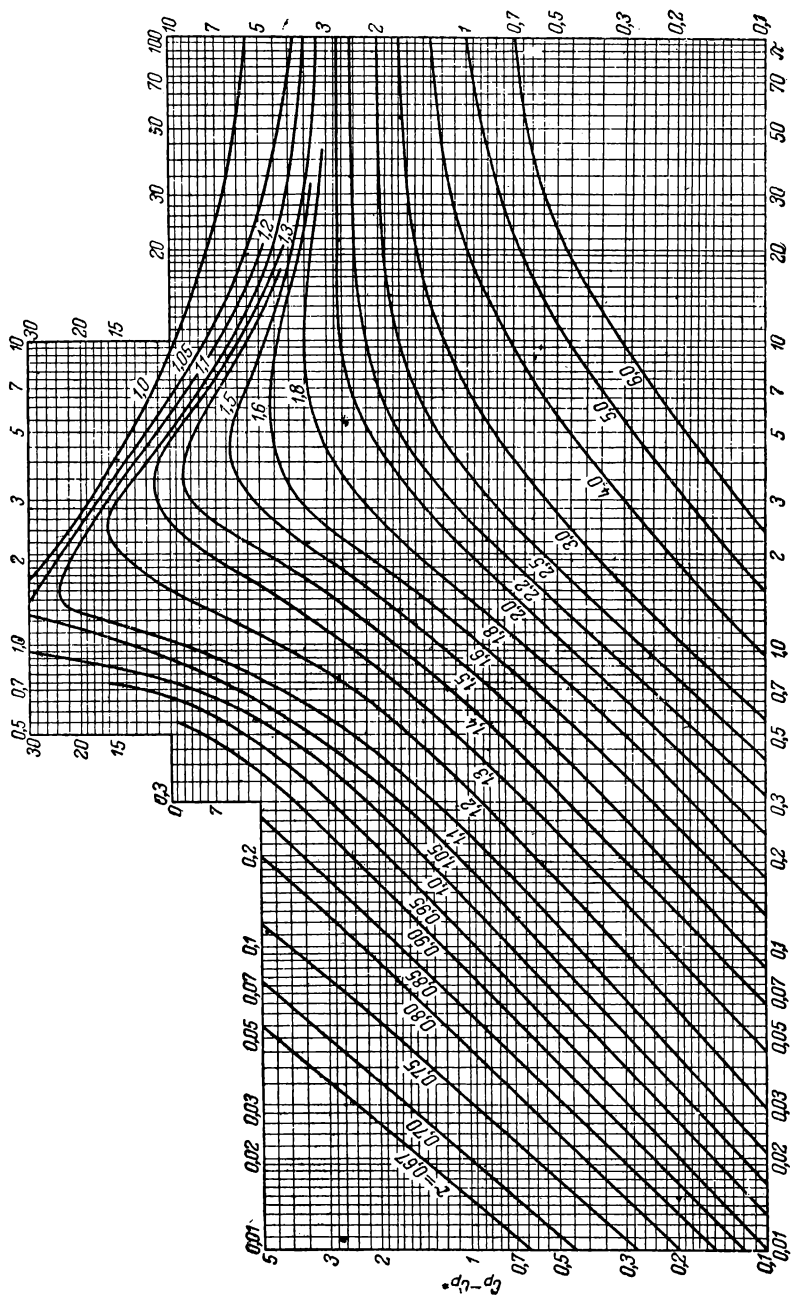


Рис. 33.

где H° и C_P° — энтальпия и теплоемкость при данной температуре и бесконечно малом (практически атмосферном) давлении.

Для расчета *дроссельного эффекта* может служить рис. 34 и уравнение

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{(C_P^\circ)_{\text{ср}} T_{\text{кр}}} \frac{\ln(\gamma_1''/\gamma_1')}{\tau_1'' - \tau_1'} \quad (\text{VI}, 3)$$

где γ_1' , γ_1'' берутся при P_1 и соответственно τ_1' и τ_1'' , а последние близки к $\tau_1 = T_1/T_{\text{кр}}$, причем $\tau_1' < \tau_1$ и $\tau_1'' > \tau_1$.

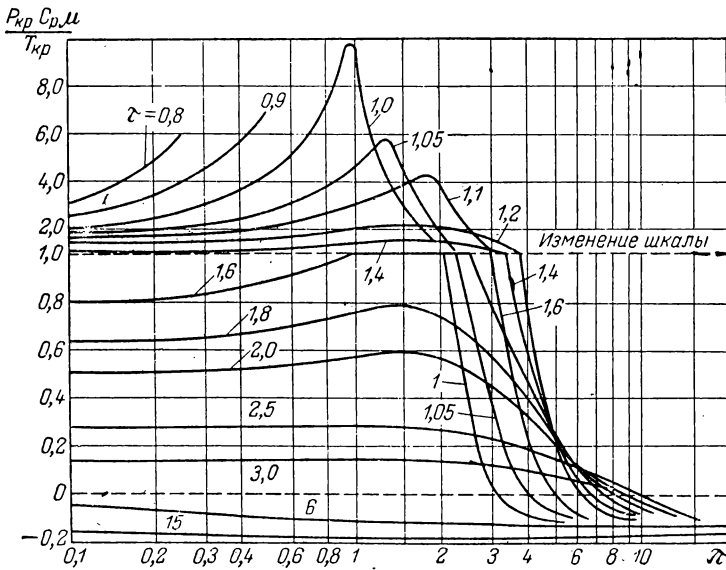


Рис. 34.

Применяемые для расчета сжимаемости газовых смесей методы аддитивности могут быть использованы для приближенной оценки других свойств (в частности H и C_P смеси). Мы рекомендуем для этого воспользоваться и методом псевдоприведенных параметров.

Если возможен точный расчет (например, по соответствующим уравнениям), рис. 30—34 могут служить для подбора искомой величины.

Для водорода, гелия и неона при вычислении π и τ в целях лучшего совпадения с опытом вместо $P_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$ во всех случаях следует пользоваться величинами $P_{\text{кр}} + 8$ и $T_{\text{кр}} + 8$.

Примеры

1. Найти объем 1 моль газообразного метанола при $t = 300$ и $P = 200$.

Результат сопоставить с опытным значением $V = 114$.

Решение. Указанным в условии примера значением давления и температуры отвечают следующие значения приведенных параметров:

$$\pi = \frac{200}{78,7} = 2,54 \quad \tau = \frac{300 + 273,2}{240,0 + 273,2} = 1,12$$

По рис. 30

$$z = 0,45$$

и в соответствии с уравнением (IV, 5)

$$V = 0,45 \frac{82,06 \cdot 573,2}{200} = 106$$

что отличается от опытного значения на 7%.

2. Какое давление следует поддерживать в резервуаре емкостью 1 м³, чтобы в нем при $t = 500$ содержалось 100 кг водяного пара?

Результат расчета сопоставить с данными таблиц Вукаловича.

Решение. Приведенная температура равна

$$\tau = \frac{773,2}{647,3} = 1,2$$

В соответствии с уравнением (IV, 5)

$$P = z \frac{RT}{V} = z \frac{82,06 \cdot 773,2}{1 \cdot 10^6} = z \frac{82,06 \cdot 773,2}{180,02} = 352,1z$$

поэтому

$$z = \frac{P}{352,1} = \frac{\pi P_{кр}}{352,1} = \frac{218,5}{352,1} \pi = 0,62\pi$$

Через точку с координатами $\pi = 1$ и $z = 0,62$ проводим на рис. 30 прямую под углом 45° * до пересечения с изотермой $\tau = 1,2$, получаем $z \approx 0,75$ и $\pi \approx 1,2$.

Следовательно,

$$P \approx 1,2 \cdot 218,5 = 262,2$$

* Уравнение $z = k\pi$ после логарифмирования принимает вид $\lg z = \lg k + \lg \pi$, которому соответствует этот угол наклона прямой в координатах $\lg z - \lg \pi$ (рис. 30).

При $t = 500$ и $P = 262,2 \cdot \frac{760}{735} = 271,1$ кгс/см² (по таблицам Вукаловича, линейная экстраполяция) находим

$$V = 0,01020 \text{ м}^3/\text{кг} \quad \left(\text{вместо } V = \frac{1}{100} = 0,01 \text{ м}^3/\text{кг} \right)$$

расхождение составляет 2%.

3. При какой температуре метан, сжатый до $P = 140$, будет иметь плотность $\rho = 0,00602$? Расчет произвести при помощи графика $z = \varphi(\pi, \tau)$.

Результат сравнить с экспериментальным значением $t = 50$.
Решение. Так как

$$\pi = \frac{140}{45,8} = 3,06 \quad \text{и} \quad V = \frac{1}{0,00602} = 166,1$$

то в соответствии с уравнением (IV, 5)

$$140 \cdot 166,1 = z \cdot 82,06 \cdot T \quad \text{или} \quad 140 \cdot 166,1 = z \cdot 82,06 \cdot T_{\text{кр}} \cdot \tau,$$

откуда

$$z = \frac{140 \cdot 166,1}{82,06 \cdot 191,0\tau} = \frac{1,48}{\tau}$$

Далее находим по рис. 30 зависимость z от τ при $\pi = 3,06$ и наносим ее на график (рис. 35). Пересечение построенной кривой с кривой $z = 1,48/\tau$ дает искомое значение $\tau \approx 1,685$.

Следовательно,

$$T \approx 1,685 \cdot 191,0 = 321,8 \text{ (} 48,6^\circ \text{C)}$$

что отличается от опытного значения на $1,4^\circ$.

4. Найти при помощи метода псевдокритических параметров давление, под которым должна находиться смесь, состоящая из 34,75% аммиака и 65,25% водорода, чтобы при $t = 200$ один моль ее занимал объем 196 мл.

Результат расчета сопоставить с экспериментальным значением $P = 200$.

Решение. В соответствии с уравнением (VI, 2)

$$T'_{\text{кр}} = 0,3475 \cdot 405,6 + 0,6525 (33,2 + 8) = 140,95 + 26,88 = 167,8$$

$$P'_{\text{кр}} = 0,3475 \cdot 111,5 + 0,6525 (12,8 + 8) = 38,75 + 13,57 = 52,3$$

$$\tau' = \frac{200 + 273,2}{167,8} = 2,82 \quad \pi' = \frac{P}{52,3}$$

Давление находим методом последовательных приближений.

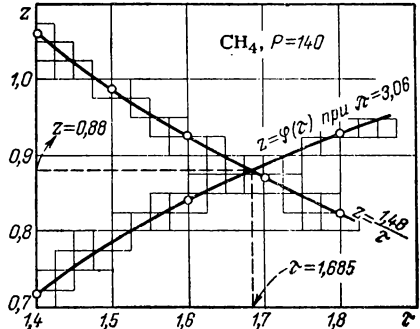


Рис. 35.

Примем $P = 200$; тогда

$$\pi' = 3,82 \text{ и по рис. 30 } z \approx 0,98$$

т. е.

$$V = \frac{0,98 \cdot 82,06 \cdot 473,2}{200} \approx 190$$

что не совпадает со значением, приведенным в условии примера.

Примем $P = 190$; тогда

$$\pi' = 3,63 \text{ и по рис. 30 } z \approx 0,98$$

т. е.

$$V = \frac{0,98 \cdot 82,06 \cdot 473,2}{190} \approx 200$$

Окончательно принимаем $P = 195$ атм, что отличается от опытного значения на 2,5%.

Учитывая недостаточную достоверность значения z , результат расчета следует признать хорошим.

5. Вычислить фугитивность метана при $t = 0$ и $P = 200$ и сравнить со значением, найденным при решении задачи 3 (стр. 97).

Решение. На основании значений

$$\tau = \frac{273,2}{191,0} = 1,43 \text{ и } \pi = \frac{200}{45,8} = 4,37$$

по рис. 31 находим

$$\gamma = 0,68$$

поэтому

$$f = 0,68 \cdot 200 = 136$$

что отличается от значения, найденного при решении указанной задачи, на 2,5%.

6. Определить изменение энтальпии при изотермическом сжатии 1 кг водяного пара от очень низкого давления до $P = 200$ кгс/см², если $t = 500$.

Результат расчета сопоставить с точным значением

$$H^\circ - H = 832,9 - 774,7 = 58,2 \text{ ккал/кг}$$

Решение. В соответствии со значением

$$\pi = \frac{200 \cdot 735/760}{218,5} = 0,89 \text{ и } \tau = \frac{773,2}{647,3} = 1,2$$

по рис. 32 определяем

$$\frac{H^\circ - H}{T_{кр}} = 1,7$$

т. е.

$$H^\circ - H = 1100 \text{ (61,1 ккал/кг)}$$

Найденное значение отличается от табличного на 5%.

7. Найти $(C_P)_{\text{CH}_3\text{OH}}$ при $P = 100$ и $t = 340$ и сравнить со значением $C_P \approx 30$, вычисленным путем обработки экспериментальных данных, если при $P = 1$ и $t = 340$ $(C_P)_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 17,8$.

Решение. Значениям

$$\pi = \frac{100}{78,7} = 1,27 \quad \text{и} \quad \tau = \frac{613,2}{513,2} = 1,19$$

согласно рис. 33 отвечает величина

$$C_P - C_P^\circ \approx 8$$

поэтому

$$C_P \approx 8 + 17,8 \approx 26$$

что отличается от указанного в условии значения на 13%. Такое значительное расхождение, возможно, объясняется ассоциацией молекул метанола.

8. 1) Найти по уравнению

$$C_P = \sum N_i (C_P)_i$$

теплоемкость азото-водородной смеси (1 : 3) при $t = 25$ и $P = 100$; теплоемкость водорода и азота при высоких давлениях определить по рис. 33. Значения $(C_P)_{298}$ для водорода и азота соответственно равны 6,89 и 6,96 кал/(моль · град).

Результат сравнить с экспериментальным значением $C_P = 7,19$.

2) Можно ли считать в указанных условиях мольную теплоемкость азото-водородной смеси аддитивной величиной, если теплоемкости водорода и азота при $P = 500$ и $t = 100$ соответственно равны 7,00 и 7,84 кал/(моль · град)?

Решение. 1) Так как при $t = 25$ и $P = 100$ приведенные параметры равны

$$\pi_{\text{N}_2} = \frac{100}{33,5} = 2,985 \quad \tau_{\text{N}_2} = \frac{298,2}{126,1} = 2,42$$

$$\pi_{\text{H}_2} = \frac{110}{20,8} = 4,81 \quad \tau_{\text{H}_2} = \frac{298,2}{41,2} = 7,24$$

то по рис. 33

$$(C_P - C_P^\circ)_{\text{N}_2} = 0,90 \quad (C_P - C_P^\circ)_{\text{H}_2} \approx 0,12$$

Поэтому

$$(C_P)_{\text{N}_2} = 6,96 + 0,90 = 7,86$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,89 + 0,12 = 7,01$$

и

$$C_P = 0,75 \cdot 7,01 + 0,25 \cdot 7,86 = 7,22$$

что отличается от экспериментального значения на 0,4%.

2) Считая теплоемкость величиной аддитивной, получаем

$$C_p = 0,75 (C_p)_{H_2} + 0,25 (C_p)_{N_2} = 0,75 \cdot 7,00 + 0,25 \cdot 7,84 = 7,21$$

что отличается от экспериментального значения на 0,3%.

Хорошее совпадение (в пределах ошибок опыта) объясняется тем, что для азото-водородной смеси даже при высоких давлениях справедлив закон аддитивности объемов, т. е. ее можно считать идеальным раствором.

9. Найти понижение температуры при дросселировании воздуха от $P_1 = 150$ до $P_2 = 0$, если $t_1 = 0$ и $C_p \approx 6,95$.

Результат расчета сопоставить с опытной величиной $\Delta T = 36,7$ и с величиной $\Delta T = 30,3$, полученной при решении задачи 8 (стр. 122).

Решение. Приведенные параметры, отвечающие начальному состоянию, равны

$$\pi_1 = \frac{150}{37,2} = 4,03 \quad \tau_1 = \frac{273,2}{132,3} = 2,06$$

Примем

$$\tau'_1 = 2,0 \quad \tau''_1 = 2,1$$

тогда по Приложению IX найдем:

$$\gamma'_1 = 0,93 \quad \gamma''_1 = 0,95$$

Поэтому в соответствии с уравнением (VI, 3) понижение температуры равно

$$\Delta T = \frac{4,575 \cdot 273,2^2 \lg (0,95/0,93)}{6,95 \cdot 132,3 (2,1 - 2,0)} = 34,3$$

что отличается от опытного значения и от результата решения указанной задачи соответственно на 2,4 и 4,0°.

Задачи

1. Один литр азота извлекается из резервуара, в котором $P = 500$ и $t = 20$, и перепускается в другой резервуар, в котором он содержится при $P = 10$ и $t = 0$.

Во сколько раз изменится объем азота?

2. Во сколько раз изменится объем этана, если его сжимать от $P_1 = 20,41$ до $P_2 = 170,1$ и одновременно охлаждать от $t_1 = 104,4$ до $t_2 = 32,2$ °.

Результат сопоставить с опытными данными, если первоначальный объем равен 46,98 мл/г, а конечный объем — 2,421 мл/г.

3. Чему равно давление 1 моль аммиака, занимающего при $t = 300$ объем $V = 70,0$? Результат решения сопоставить с опытным значением $P = 488,5$.

4. До какой температуры можно нагреть цилиндр емкостью 3 л, содержащий 0,5 кг, чтобы давление в нем не превышало 100 кгс/см^2 по манометру?

5. Смесь, содержащая 74,2 объемн. % метана и 25,8 объемн. % азота, сжата при $t = 100$ до $P = 300$.

Найти при помощи метода псевдоприведенных параметров объем, занимаемый 1 моль смеси.

Результат сравнить с опытным значением $V = 106,0$.

6. Найти при помощи уравнения (VI, 1) объем, который будет занимать 1 моль смеси, состоящей из 31,5% водорода, 35,2% азота и 33,3% двуокиси углерода при $t = 0$ и $P = 400$.

Результат сопоставить со значением $V = 59,12$.

7. Найти объем и давление 1 моль смеси в условиях, отвечающих задаче 5, если расчет производится, исходя из предположений:

1) аддитивности объемов;

2) аддитивности давлений.

Результаты сравнить со значениями, найденными по экспериментальным данным.

8. Под каким давлением находится этилен и каков его коэффициент сжимаемости, если при $t = 137,5$ $\gamma = 0,68$? Расчет произвести при помощи данных, приведенных в Приложении IX.

9. Вычислить фугитивность метанола при $t = 300$ и $P = 200$. Расчет произвести при помощи рис. 31.

10. Найти изменение энтальпии при сжатии метана от $P_1 = 68$ до $P_2 = 170$, если $t = 21,1$.

Результат расчета сравнить с опытным значением, равным $-22,1 \text{ кал/г}$.

11. Чему будет равно изменение температуры при адиабатном дросселировании воздуха от $P_1 = 150$ до $P_2 = 0$, если $T_1 = 300$ и $C_p = 7,0$?

Результат сопоставить с опытным значением 28,3.

12. На сколько изменится теплоемкость азота при его изотермическом сжатии от $P_1 = 1$ до $P_2 = 200$, если $t = 100$?

Результат сравнить с опытным значением $\Delta C_p = 7,92 - 6,94 = 0,98$.

13. Обсудить возможность применения метода псевдоприведенных параметров для расчета теплоемкости на примере водородо-аммиачной смеси, если на основании обработки экспериментальных данных по сжимаемости смеси, состоящей из 34,75% аммиака и 65,25% водорода, было найдено, что при $t = 150$ и $P = 300$ $C_p = 9,58$.

Принять, что при $t = 150$ $C_p^\circ = 7,79$. Погрешность вычисления оценивается в 1—4%.

14. Найти при помощи уравнения (VI, 3) понижение температуры при дросселировании водяного пара от $P_1 = 20 \text{ кгс/см}^2$ и $t_1 = 300$ до $P_2 = 1 \text{ кгс/см}^2$.

Результат решения сравнить с расчетом по диаграмме $H-S$.

15. Определить при помощи рис. 34 дифференциальный дроссельный эффект для метана при $P = 50$ и $t = 100$, если $C_p = 10,0$.

Результат сопоставить со значениями 0,230—0,242, найденными на основании обработки экспериментальных данных.

2. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Для приближенной оценки термодинамических свойств равновесных жидкости и пара можно применять ряд графиков и уравнений. Так, для определения порядка величин температур кипения и давления насыщенного пара можно воспользоваться рис. 36, на котором представлена зависимость приведенного давления пара от приведенной температуры кипения. Плотность насыщенного пара и кипящей жидкости можно оценить по графику, представленному на рис. 37 (K — критическая точка).

Средняя ошибка расчета по рис. 36 и 37 составляет 5—15%, хотя в отдельных случаях она может быть больше.

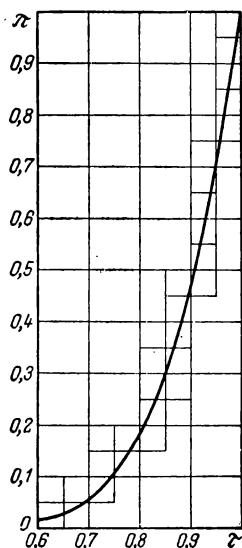


Рис. 36.

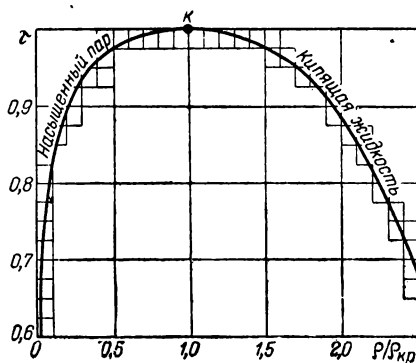


Рис. 37.

Для вычисления теплот парообразования можно воспользоваться графиком Мейсснера (рис. 38) или уравнением Ватсона

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{(\Delta H_{\text{пар}})_1} = \left(\frac{1 - \tau}{1 - \tau_1} \right)^{0,38} \quad (\text{VI, 4})$$

Для расчета по рис. 38 необходимо знать критические параметры и температуры кипения при каком-либо давлении; для расчета по уравнению (VI, 4) нужны критические параметры и одно значение теплоты парообразования, например $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}$.

Для уточнения значения $(\Delta H_{\text{пар}})_{(V, 3a)}$, найденного по уравнению (V, 3a), автор рекомендует воспользоваться зависимостью

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{(V, 3a)}}{\Delta H_{\text{пар}}} \approx 1,01 + 1,4\pi \quad (\text{VI, 5})$$

где $\Delta H_{\text{пар}}$ — уточненное значение теплоты парообразования.

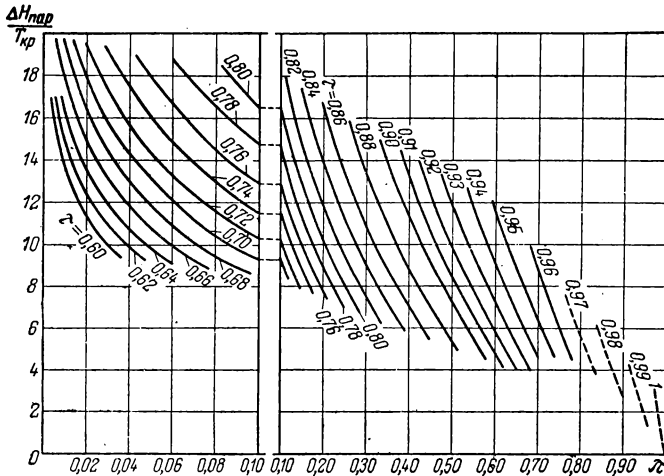


Рис. 38.

Примеры

1. Найти давление насыщенного пара ацетона при $t = 181$ и сравнить его с экспериментальным значением, равным 20 атм.

Решение. Пользуясь значением

$$\tau = \frac{454,2}{508,2} = 0,894$$

находим по рис. 36: $\pi \approx 0,45$; поэтому $P \approx 0,45 \cdot 47 = 21,2$, что отличается от точного значения на 6%.

2. Найти для этилена плотность кипящей жидкости и насыщенного пара при $t = -19,20$, если $t_{\text{кр}} = 9,6$ и $\rho_{\text{кр}} = 0,21597$ г/мл.

Результаты сопоставить с экспериментальными значениями, соответственно равными 0,41313 и 0,051138 г/мл.

Решение. По рис. 37 находим, что при $\tau = 0,898$, приведенные плотности соответственно равны

$$\frac{\rho^{\text{ж}}}{\rho_{\text{кр}}} = 1,95 \quad \text{и} \quad \frac{\rho^{\text{г}}}{\rho_{\text{кр}}} = 0,22$$

Следовательно,

$$\rho^{\text{ж}} = 1,95 \cdot 0,216 = 0,421 \text{ г/мл}$$

$$\rho^{\text{г}} = 0,22 \cdot 0,216 = 0,0475 \text{ г/мл}$$

Найденные значения отличаются от экспериментальных соответственно на 1,9 и 7,0%.

3. Теплота парообразования октана при $t_{н. т. к.} = 125,7$ равна 70,4 кал/г.

Найти при помощи уравнения (VI, 4) $\Delta H_{пар}$ при $t = 79$ (экспериментальная величина равна 78,3).

Решение. Теплота парообразования дана при

$$\tau = \tau_{н. т. к.} = \frac{398,9}{569,4} = 0,70$$

требуется определить теплоту парообразования при

$$\tau_1 = \frac{352,2}{569,4} = 0,62$$

Поэтому в соответствии с уравнением (VI, 4)

$$\frac{70,4}{(\Delta H_{пар})} = \left(\frac{1 - 0,70}{1 - 0,62} \right)^{0,38} = \left(\frac{0,30}{0,38} \right)^{0,38}$$

откуда

$$\Delta H_{пар} = \frac{70,4}{0,79^{0,38}} = 77,0 \text{ кал/г}$$

что отличается от опытной величины на 1,7%.

Задачи

1. Найти температуру кипения хлора под давлением 20 атм. Результат сопоставить с точным значением $t = 65$.

2. Определить давление насыщенного пара бромистого алюминия при $t = 450$, если $t_{кр} = 495$. Результат сопоставить со значением, найденным по уравнению, предложенному для интервала 440—495 °C:

$$\lg P \text{ (кг/см}^2\text{)} = 3,9241 - \frac{1907}{T}$$

3. Найти при помощи рис. 37 уравнение прямой в координатах

$$\frac{T}{T_{кр}} = \Phi \left(\frac{\rho}{\rho_{кр}} \right)$$

4. При помощи уравнения, выведенного при решении задачи 3, определить критическую температуру бромистого алюминия, если при $t = 400$ $\rho^ж = 1,846$ и $\rho^г = 0,1186$, а $\rho_{кр} = 0,8875$.

Результат сопоставить со значениями, найденными на основании экспериментальных данных: 495 °C и 499 °C.

Пользуясь найденным значением $t_{кр}$, определить $\rho^г$ при $t = 460$, если $\rho^ж = 1,565$. Результат сопоставить с опытным значением $\rho^г = 0,2788$.

5. Найти расход теплоты на парообразование 1 кг толуола при $t = 84$, если $t_{н. т. к.} = 110,6$.

6. Теплоты парообразования воды при $t = 200$ и 300 соответственно равны 463,5 и 335,1 ккал/кг.

Найти при помощи уравнения (VI, 4) критическую температуру и сравнить ее с табличной величиной.

7. Найти при помощи рис. 38 теплоту парообразования хлороформа при $t_{н. т. к.} = 61,3$.

Результат расчета сопоставить со значениями, приведенными в условии и решении примера 3 (стр. 115).

8. Энтальпии воды и водяного пара при $t = 200$ и $P = 15,857$ кгс/см² соответственно равны 667,0 и 203,5 ккал/кг. Определить критическое давление. Результат сравнить с табличным значением (см. Приложение VIII).

9. На сколько изменится результат расчета теплоты парообразования фосгена (пример 7, стр. 118), если воспользоваться уравнением (VI, 5)?

ГЛАВА VII

РАСТВОРИМОСТЬ

1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость растворимости N (мольная доля) от температуры (или температуры кристаллизации от состава) при $P = \text{const}$ выражается уравнением Шредера

$$\lg N = \frac{\Delta H (T - T^\circ)}{4,575 \cdot T^\circ} \quad (\text{VII}, 1)$$

Оно является точным при условии, что:

1) раствор идеален в интервале от $N = 1$ до N и из него кристаллизуется чистый компонент;

2) мольная теплота плавления данного компонента ΔH остается постоянной в пределах от температуры плавления T° до той температуры T , при которой его растворимость равна N .

Для расчетов можно воспользоваться также графиком $\lg N = \varphi(1/T)$.

Совместным решением уравнений (VII, 1) для двух веществ определяют координаты *эвтектической точки*; подобные вычисления можно распространить на любое число компонентов.

Помимо расчета равновесия твердый компонент — насыщенный раствор, уравнение (VII, 1) может быть использовано (при соблюдении указанных условий) для расчета растворимости газов*; в этом случае величины ΔH и T° будут представлять соответственно теплоту и температуру конденсации. При помощи уравнения (VII, 1) можно найти также зависимость между температурой кипения и концентрацией раствора.

В тех случаях, когда для смеси справедливы законы бесконечно разбавленных растворов, уравнение (VII, 1) можно упростить, и взаимосвязь между температурой и концентрацией в системе раствор — чистый компонент представить соотношением

$$T - T^\circ = k \cdot c \quad (\text{VII}, 2)$$

согласно которому понижение температуры кристаллизации (повышение температуры кипения) пропорционально концентрации растворенного вещества. *Криоскопическая (эбулиоскопическая) постоянная* k является экстраполяционной константой; ее значение зависит только от природы растворителя и единиц концентрации. Если концентрацию выражать в молях растворенного

* См. также следующий раздел.

вещества на 1000 г растворителя (моляльная концентрация), то

$$k = \frac{R (T_1^\circ)^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_1} \quad (\text{VII, 3})$$

и

$$c = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{1000}} \quad (\text{VII, 4})$$

где g_2 и M_2 — навеска и молекулярный вес растворенного вещества; g_1 и M_1 — навеска и молекулярный вес растворителя; T_1° — температура отвердевания (кипения) растворителя; ΔH_1 — молярная теплота отвердевания (парообразования) растворителя.

Уравнение (VII, 2) в сочетании с уравнениями (VII, 3) и (VII, 4) широко применяется для вычисления M_2 .

Для определения количественного соотношения между фазами в гетерогенной системе служит *правило рычага*: точка, отвечающая суммарному составу системы, совпадает с точкой опоры рычага, равного по длине отрезку между точками, соответствующими составам фаз (соединительная прямая), а действующие на него силы численно равны их массам; поэтому последние обратно пропорциональны этим отрезкам.

Примеры

1. Растворимость кристаллического ацетилена в жидком кислороде и азоте составляет:

T	90,7	68,5
$(N_{C_2H_2})_{O_2}$	$6,76 \cdot 10^{-6}$	$0,794 \cdot 10^{-6}$
$(N_{C_2H_2})_{N_2}$	$13,6 \cdot 10^{-6}$	$0,955 \cdot 10^{-6}$

Считая эти растворы идеальными, определить теплоту растворения ацетилена в указанных растворителях.

Результат сопоставить с результатом решения задачи 29 (стр. 125).

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 1)

$$\lg \frac{N''_{C_2H_2}}{N'_{C_2H_2}} = \frac{\Delta H}{4,575} \frac{T'' - T'}{T' T''}$$

поэтому для раствора ацетилена в кислороде

$$\lg \frac{6,76 \cdot 10^{-6}}{0,794 \cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H (90,7 - 68,5)}{4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}$$

откуда

$$\Delta H = \frac{0,93013 \cdot 4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}{22,2} = 1190$$

Для раствора ацетилена в азоте

$$\lg \frac{13,6 \cdot 10^{-6}}{0,955 \cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H (90,7 - 68,5)}{4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}$$

откуда

$$\Delta H = \frac{1,15354 \cdot 4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}{22,2} = 1480$$

Так как найденные значения существенно отличаются от $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (см. решение упомянутой в условии задачи), то указанные растворы не являются идеальными. Легко видеть, что растворимость ацетилена в кислороде и азоте ниже идеальной.

2: 1. Можно ли по графику $\lg N = \varphi(1/T)$ судить, идеален раствор или нет?

2. Ниже приведены данные по составу насыщенных расплавов азотнокислого аммония и азотнокислого лития:

t	153,9	135,6	121,1
$N_{\text{LiNO}_3} \cdot 100$	5,74	11,40	16,98

Вычислить температуру плавления и теплоту плавления азотнокислого аммония. Экспериментальные значения соответственно равны $t_{\text{пл}} = 169,5$ и $\Delta H_{\text{пл}} = 1460$. Расчет произвести графическим путем.

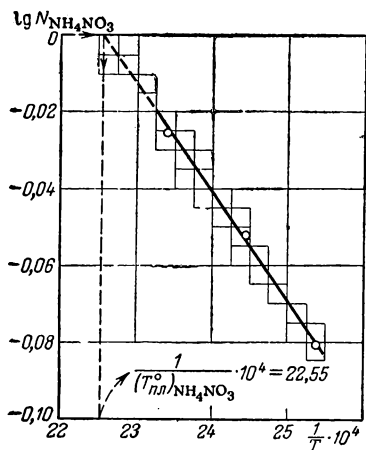


Рис. 39.

Решение 1. Из уравнения (VII, 1) следует, что $\frac{\partial \lg N}{\partial (1/T)} = -\Delta H/4,575$; поэтому, если точки на графике $\lg N = \varphi(1/T)$ укладываются на прямую, которая при своем продолжении попадает в точку с координатами $\lg N = 0$ и $1/T = 1/T_{\text{пл}}^0$ и при этом наклон ее отвечает условию

$$4,575 \frac{\partial \lg N}{\partial (1/T)} = -4,575 \operatorname{tg} \alpha = \Delta H_{\text{пл}}$$

то раствор является идеальным.

Если же с учетом погрешности эксперимента хотя бы одно из указанных требований не удовлетворяется, то раствор нельзя считать идеальным.

2. Пересчитываем приведенные в условии данные на $1/T$ и $\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$:

$1/T \cdot 10^4$	23,41	24,46	25,36
$\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$	-0,0257	-0,0526	-0,0808

Строим график $\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \varphi(1/T)$ (рис. 39). Продолжив прямую до значения $\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0$ ($N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1$), находим

$$\frac{1}{(T_{\text{пл}}^\circ)_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \cdot 10^4 \approx 22,55$$

откуда

$$(T_{\text{пл}}^\circ)_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 443,5 \text{ (170,3 } ^\circ\text{C)}$$

что отличается от экспериментального значения на 0,8°.

Из условия

$$\frac{\partial \lg N}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H}{4,575}$$

получаем

$$\frac{4 \cdot 0,02}{2,8 \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{4,575}$$

откуда

$$(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1310$$

что меньше указанной в условии величины примерно на 10%.

3. Температура кристаллизации эвтектической смеси нафталина с бензолом равна $-3,6^\circ\text{C}$.

Считая эту систему во всех интервалах концентрации идеальным раствором, найти $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8}$, если $(T_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 278,6$; $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2350$ и $(t_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 80$.

Результат сравнить со значением $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 4560$.

Решение. По уравнению (VII, 1) для кривой кристаллизации бензола

$$\lg (N_{\text{C}_6\text{H}_6})_{\text{эвт}} = \frac{2350 (269,6 - 278,6)}{4,575 \cdot 278,6 \cdot 269,6} = -0,06153 = \bar{1},9385$$

откуда

$$(N_{\text{C}_6\text{H}_6})_{\text{эвт}} = 0,868 \text{ и } (N_{\text{C}_{10}\text{H}_8})_{\text{эвт}} = 0,132$$

Для кривой кристаллизации нафталина

$$\lg 0,132 = \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8} (269,6 - 353,2)}{4,575 \cdot 353,2 \cdot 269,6}$$

или

$$\bar{1},1206 = \frac{(\Delta H_{\text{пл}}) (-83,6)}{4,575 \cdot 353,2 \cdot 269,6}$$

откуда

$$(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \frac{4,575 \cdot 353,2 \cdot 269,6 (-0,8794)}{(-83,6)} = 4580$$

что отличается от экспериментального значения на 0,44%.

4. 1) Построить диаграмму плавкости для системы *n*-ксилол — *m*-ксилол, если $(T_{\text{пл}})_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = 286,5$; $(\Delta H_{\text{пл}})_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = 4045$; $(T_{\text{пл}})_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = 225,4$ и $(\Delta H_{\text{пл}})_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = 2765$.

2) Определить координаты эвтектической точки.

3) Найти расход теплоты на плавление 1 кг эвтектической смеси. Смесь ксилолов считать идеальным раствором.

Результаты расчета сопоставить с опытными данными: $t_{\text{эвт}} = -53,1$; $(N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 0,133$. Зависимость температуры начала кристаллизации от состава выражается следующим образом:

$N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} \cdot 100$	80,12	65,18	50,09	40,75	29,82	25,04
t	4,2	-3,1	-12,0	-20,2	-30,0	-35,0
$N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} \cdot 100$	20,03	17,00	15,20	12,50	11,24	8,06
t	-41,7	-46,0	-49,0	-53,1	-52,0	-51,0

Решение. 1. Находим уравнения, отвечающие кривым кристаллизации обоих компонентов. В соответствии с уравнением (VII, 1)

$$\lg N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = \frac{4045}{4,575} \left(\frac{1}{286,5} - \frac{1}{T_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}} \right)$$

или

$$\lg N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = 3,088 - \frac{884,2}{T_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}}$$

и

$$\lg N_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = \frac{2765}{4,575} \left(\frac{1}{225,4} - \frac{1}{T_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}} \right)$$

или

$$\lg N_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = 2,683 - \frac{604,4}{T_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}}$$

Выбирая различные значения T и подставляя их в полученные уравнения, определяем состав растворов, насыщенных соответственно n -ксилолом и m -ксилолом:

T	280	270	260	250
$\lg N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}$	-0,070	-0,187	-0,313	-0,449
$N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} \cdot 100$	85,1	65,0	48,6	35,6
t	6,8	-3,2	-13,2	-23,2
T	240	230	220	218
$\lg N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}$	-0,596	-0,756	-0,931	-0,968
$N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} \cdot 100$	25,4	17,5	11,7	10,8
t	-33,2	-43,2	-53,2	-55,2
T	224	222	220	
$\lg N_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}$	-0,015	-0,040	-0,064	
$N_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} \cdot 100$	96,6	91,2	86,3	
t	-49,2	-51,2	-53,2	

2. По полученным данным строим диаграмму плавкости (рис. 40), на которую наносим также приведенные в условии примера опытные значения.

Точка пересечения кривых кристаллизации компонентов является эвтектической; ее координаты

$$t_{\text{эвт}} = -52,7 \text{ и } (N_{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} \approx 0,122$$

что хорошо согласуется с опытными данными. Таким образом, предположение об идеальности раствора подтверждается результатами расчета, что и следовало ожидать, так как компоненты раствора, будучи изомерами, обладают сходными свойствами.

3. Считая эвтектическую смесь идеальным раствором, найдем, что на плавление 1 моль ее должно быть затрачено

$$\Delta H = 0,122 \cdot 4045 + 0,878 \cdot 2765 \approx 2921 \text{ кал}$$

или

$$2921 \cdot \frac{1000}{106,17} = 27512 \text{ кал/г} \approx 27,5 \text{ ккал/кг}$$

5. При помощи графика, построенного при решении примера 4:

1) вычислить относительное насыщение раствора, в котором $N_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2} = 0,6$, если $t = -5$.

2) определить температуру, до которой необходимо охладить 1 кг раствора, насыщенного при $t = -15$, чтобы половина всего n -ксилола оказалась в кристаллической фазе. В равновесии с раствором какого состава будет находиться выкристаллизовавшийся n -ксилол? При какой температуре произойдет полная кристаллизация?

3) имеется смесь двух веществ, диаграмма плавкости которой принадлежит к типу диаграмм, изображенных на рис. 40 (неизоморфная смесь). Для определения состава смеси (или молекулярного веса растворенного вещества) измеряют температуру T° плавления чистого компонента и затем температуру T плавления смеси [см. уравнение (VII, 2)].

Какая температура должна быть взята для расчета — температура появления первой капли или температура исчезновения последнего кристалла?

4) при определении температуры кристаллизации чистого растворителя и раствора (при нахождении молекулярного веса растворенного вещества криоскопическим методом) жидкость переохлаждают, а затем вызывают кристаллизацию,

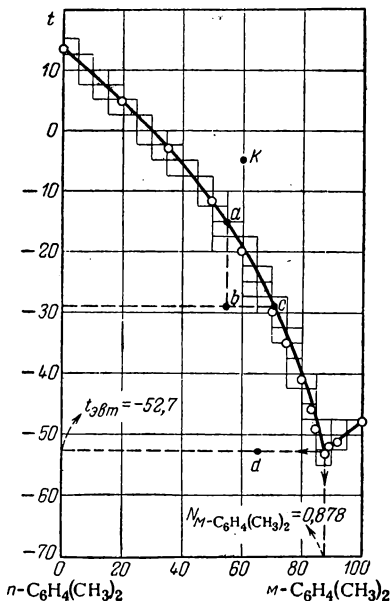


Рис. 40.

Отразится ли это на правильности результатов?

5) каким образом можно было бы найти состав раствора, если известно, что кристаллизация из него начинается при $t = -50$?

6) что больше — $\Delta H_{\text{пл}}$ *n*-ксилола или $\Delta H_{\text{пл}}$ *m*-ксилола?

Результаты расчета сравнивать с опытными данными.

7) составить материальный баланс для точки *d* (66% *m*-ксилола), если охлаждению подвергается 300 г смеси.

Решение 1. Состав системы определяется точкой *K*. При $t = -5$ концентрация насыщенного раствора равна $\sim 61,5\%$ *n*-ксилола, т. е. относительное насыщение раствора составляет

$$\frac{40,0}{61,5} \cdot 100 \approx 65\%$$

2. Этот вопрос решается при помощи правила рычага. На рис. 40 проводим изотерму $t = -15$ до пересечения с кривой кристаллизации *n*-ксилола. Получаем концентрацию раствора, насыщенного *n*-ксиолом, примерно равную 45 мол. % *n*-ксилола (точка *a*). Так как молекулярный вес обоих компонентов одинаков, то в 1 кг раствора будет 450 г *n*-ксилола. По условию надо осадить $450/2 = 225$ г; следовательно, кристаллическая фаза должна составлять 22,5% от общей массы, т. е. соотношение между кристаллической и жидкой фазами должно равняться

$$225 : 775 = 1 : 3,44$$

Поэтому опускаем перпендикуляр до пересечения с соединительной линией (изотермой) в точке, которая делит ее в отношении 1:3,44 (точка *b*); получаем $t \approx -29$. Выкристаллизовавшийся *n*-ксилол будет находиться в равновесии с раствором, содержащим 71% *m*-ксилола (точка *c*). Полная кристаллизация наступит при $t = -52,7$.

3. В расчет необходимо вводить температуру исчезновения последнего кристалла, так как температура появления первой капли не будет зависеть от состава. Действительно, температура плавления последнего кристалла при нагревании твердой смеси совпадает с температурой кристаллизации первого кристалла при охлаждении жидкой смеси, а это и будет величина *T* в уравнении (VII, 2).

4. При определении температуры кристаллизации чистого растворителя (T°) степень переохлаждения не отразится на точности результатов. При определении температуры кристаллизации растворителя из раствора (*T*) переохлаждение приводит к следующему. Когда путем перемешивания вызывают кристаллизацию, раствор меняет концентрацию; это приводит к тому, что температура кристаллизации будет ниже той, которая отвечает исходной концентрации. Поэтому для получения надежного значения *T* необходимо минимальное переохлаждение; при проведении повторных опытов переохлаждение каждый раз должно быть по возможности одинаковым.

5. Для нахождения состава раствора можно прибавить незначительное количество *м*-ксилола; если температура появления первого кристалла (исчезновения последнего кристалла при нагревании) понизится, то точка будет находиться на кривой кристаллизации *п*-ксилола; если же температура, при которой произойдет превращение гомогенной системы в гетерогенную, окажется выше первоначальной, то точка будет находиться на кривой кристаллизации *м*-ксилола.

Можно воспользоваться и правилом рычага, так как если, например, охладить раствор до $t = -52$ или, что надежнее (во избежание переохлаждения), нагреть твердую смесь до $t = -52$, то в первом случае в твердой фазе будет около 2% вещества, а во втором — больше 50%.

6. В соответствии с уравнением (VII, 2) при малых концентрациях понижение температуры кристаллизации пропорционально концентрации. Вплоть до $N_i = 0,1$ участки кривых кристаллизации можно считать прямолинейными (рис. 40); из их положения следует, что константы пропорциональности для *п*-ксилола и *м*-ксилола соответственно равны ~ 42 и ~ 38 .

Отношение этих констант [см., например, уравнение (VII, 3)] равно

$$\frac{(T^\circ)_{п-С_6H_4(CH_3)_2}^2 (\Delta H_{пл})_{м-С_6H_4(CH_3)_2}}{(T^\circ)_{м-С_6H_4(CH_3)_2}^2 (\Delta H_{пл})_{п-С_6H_4(CH_3)_2}} \quad \text{или} \quad \frac{42}{38} = \frac{286,3^2 \cdot (\Delta H_{пл})_{м-С_6H_4(CH_3)_2}}{225,3^2 \cdot (\Delta H_{пл})_{п-С_6H_4(CH_3)_2}}$$

откуда

$$\frac{(\Delta H_{пл})_{п-С_6H_4(CH_3)_2}}{(\Delta H_{пл})_{м-С_6H_4(CH_3)_2}} = \frac{286,3^2 \cdot 38}{225,3^2 \cdot 42} \approx 1,461$$

т. е.

$$(\Delta H_{пл})_{п-С_6H_4(CH_3)_2} > (\Delta H_{пл})_{м-С_6H_4(CH_3)_2}$$

По экспериментальным данным

$$\frac{(\Delta H_{пл})_{п-С_6H_4(CH_3)_2}}{(\Delta H_{пл})_{м-С_6H_4(CH_3)_2}} = \frac{4\,045}{2\,765} = 1,46$$

7. Точка *a* соответствует 198 г *м*-ксилола и 102 г *п*-ксилола. Следует различать три случая:

а. В момент достижения точки *d* в соответствии с правилом рычага в равновесии будут находиться $300 \cdot 0,25 = 75$ г кристаллов *п*-ксилола и $300 - 75 = 225$ г эвтектического расплава, содержащего $0,878 \cdot 225 = 198$ г *м*-ксилола и $225 - 198 = 27$ г *п*-ксилола.

б. В процессе кристаллизации эвтектического расплава сосуществуют три фазы: выпадающие кристаллы компонентов и затвердевающая жидкость. Соотношение между ними определяется степенью кристаллизации, которая, в свою очередь, зависит от количества выделившегося тепла. Допустим, отвод тепла (при $t_{\text{эвт}}$)

прекращен после выделения 6200 кал. Так как в результате затвердевания всего расплава должно выделиться $27,5 \cdot 225 = 61\,875$ кал тепла ($27,5$ — удельная теплота кристаллизации эвтектического расплава; см. п. 3), то приведенная величина будет соответствовать затвердеванию примерно 0,1 части этого расплава, т. е. $0,1 \cdot 225 \approx 23$ г. Следовательно, в этот момент в системе будет $0,9 \cdot 225 = 202$ г жидкости (состоящей из $202 \cdot 0,878 = 178$ г *м*-ксилола и $202 - 178 = 24$ г *п*-ксилола), $75 + 0,1 \cdot 27 = 78$ г кристаллов *п*-ксилола и $0,1 \cdot 198 = 20$ г кристаллов *м*-ксилола.

в. В момент прекращения изотермического отвода тепла система вновь станет двухфазной. Она будет состоять из 198 г кристаллического *м*-ксилола и 102 г кристаллического *п*-ксилола.

6. На основании приведенных ниже температур и теплот плавления ксилолов найти координаты тройной эвтектической точки:

Вещество	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол
$T_{\text{пл}}^{\circ}$	247,9	225,4	286,5
$\Delta H_{\text{пл}}$	3330	2765	4045

Результаты сопоставить с опытными данными:

$$t_{\text{эвт}} = -64; \quad (N_{\text{п-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 0,095 \quad (N_{\text{м-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 0,624$$

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 1) и приведенными данными составляем уравнения для эвтектических точек трех бинарных смесей:

$$(\lg N_{\text{о-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 2,936 - \frac{3\,330}{4,575\,T}$$

$$(\lg N_{\text{м-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 2,683 - \frac{2\,765}{4,575\,T}$$

и

$$(\lg N_{\text{п-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 3,088 - \frac{4\,045}{4,575\,T}$$

где T — температура кристаллизации из растворов, насыщенных соответствующим компонентом.

Величину $T_{\text{эвт}}$ определяем следующим путем: примем значения $T < (T_{\text{пл}})_{\text{м-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2}$ и, подставляя их в найденные уравнения, вычисляем молярные доли всех компонентов. Получив при разных T значения $\sum N_i$, интерполяцией находим ту температуру, при которой $\sum N_i = 1$. Это будет искомая величина. Таким образом найдем:

$$t_{\text{эвт}} = -63,8 \quad \text{и} \quad (N_{\text{о-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 0,292$$

$$(N_{\text{п-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 0,632 \quad \text{и} \quad (N_{\text{м-С}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2})_{\text{эвт}} = 0,074$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

7. Теплота растворения фенола в бензоле и пиридине соответственно равна 2530 и —630 кал/моль. О чем свидетельствуют эти результаты, если теплота плавления фенола равна 2730 кал/моль?

Решение. Из этих данных следует, что фенол в бензоле диссоциирует, а с пиридином вступает в химическое взаимодействие.

8. Чем объяснить:

1) трудность точного определения температуры плавления металлов;

2) то обстоятельство, что глицерин и уксусная кислота, для которых $t_{пл}$ равна соответственно 19 и 16,7 °С, при хранении в помещении, в котором температура ниже указанных, находятся в жидком состоянии (переохлаждение исключено)?

Решение. 1. Криоскопическая постоянная, как это следует из уравнения (VII, 3), для металлов очень велика; например, $k_{р\bar{ь}} = 130$. Поэтому даже незначительное содержание примесей заметно понижает температуру кристаллизации. На этом основан принцип получения легкоплавких сплавов и подбора шихты для доменного процесса.

2. Так как уксусная кислота и глицерин, будучи веществами гигроскопичными, всегда содержат небольшое количество воды, их температура плавления оказывается ниже теоретической [см. уравнение (VII, 2)].

9. Для раствора, содержащего 2,2048 г иодистого алюминия и 30,98 г бромистого алюминия, понижение температуры оказалось равным 4,37°.

Определить концентрацию раствора четырехбромистого углерода в бромистом алюминии, если для него $T - T^{\circ} = 5,07$.

Результат расчета сопоставить с опытными значениями ($g_2 = 1,976$ г и $g_1 = 29,56$ г).

Решение. Расчет производим по уравнению (VII, 2), которое в соответствии с уравнением (VII, 4) примет вид

$$\Delta T = k \frac{g_2/M_2}{g_1/1000}$$

Для раствора иодистого алюминия в бромистом алюминии

$$4,37 = k \cdot \frac{2,2048/407,7}{30,98/1000}$$

откуда

$$k = 25,0$$

В соответствии с найденным значением k для растворов четырехбромистого углерода в бромистом алюминии

$$5,07 = 25,0 \cdot \frac{g_2/331,67}{g_1/1000}$$

откуда

$$\frac{g_2}{g_1} = 0,06726$$

что отличается от экспериментальной величины

$$\frac{1,976}{29,56} = 0,06685$$

на 0,6%.

10. Можно ли считать, что раствор мочевины в воде вплоть до $t_{\text{эвт}} = -11,5 (N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 0,125)$ обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора, если температуры кристаллизации растворов равны:

$N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot 100$	0,9	1,8	2,9	3,9	5,0	6,2	7,3	8,7	10,0
t	-0,7	-1,7	-2,9	-3,8	-4,9	-6,0	-7,1	-8,3	-9,9

Решение. Поскольку в данном случае (в пределах ошибок опыта) понижение температуры пропорционально концентрации ($\text{const} \approx 96$), можно предположить, что раствор мочевины в воде в указанном интервале концентраций обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Проверим это предположение, для чего пересчитаем const для концентрации, выраженной в молях на 1000 г растворителя. Для $N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 0,125$ получим

$$0,125 = \frac{g_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}/60,1}{g_{\text{H}_2\text{O}}/18,0 + g_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}/60,1}$$

При $g_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ г $g_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 477$ г.

Следовательно, в соответствии с уравнениями (VII, 2) и (VII, 4)

$$96 \cdot 0,125 = k \cdot \frac{477/60,1}{1000/18,0 + 477/60,1}$$

откуда

$$k = 1,51$$

что отличается от величины

$$k = \frac{1,987 \cdot 273,2^2 \cdot 18}{1000 \cdot 1440} = 1,85$$

найденной по уравнению (VII, 3), на 0,34%.

Задачи

1. Найти уравнение для расчета растворимости вещества в бромистом алюминии, считая раствор идеальным. Вычислить концентрацию насыщенного раствора при $t = 80$, если $(t_{\text{пл}})_{\text{AlBr}_3} = 98$ и $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{AlBr}_3} = 2700$.

Результаты сравнить с экспериментальными значениями составов насыщенных растворов различных органических соединений в AlBr_3 при $t = 80$:

Вещество	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$
$N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$	80,1	82,6	80,9	82,9
Вещество	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$	
$N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$	81,7	84,8	82,9	
Вещество	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$	
$N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$	78,2	79,7	83,1	
Вещество	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	
$N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$	75,8	78,5	78,3	

Какие выводы можно сделать из найденных результатов?

2. Температура плавления o -динитробензола и m -динитробензола соответственно равна 116,5 и 89,9 °C. Координаты эвтектической точки таковы: $t = 64$ и $N_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2} = 0,65$.

Определить теплоту плавления обоих компонентов и сравнить с экспериментальными значениями $(\Delta H_{\text{пл}})_{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2} = 5424 \pm 160$ и $(\Delta H_{\text{пл}})_{m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2} = 4155 \pm 160$.

3. При исследовании диаграммы плавкости системы пиррофосфорнокислый натрий—хлористый натрий получены следующие температуры кристаллизации хлористого натрия:

$N_{\text{NaCl}} \cdot 100$	95	90
t	784	767

Определить $(T_{\text{пл}})_{\text{NaCl}}$ и $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{NaCl}}$ и сопоставить с экспериментальными, соответственно равными 1073 °K и 7220 кал/моль.

4. Растворимость 100%-ного сернистого ангидрида в соляровом масле при $t = 10$ равна 40,6 г/л, а при $t = 30$ равна 23,4 г/л.

Определить мольную теплоту растворения.

5. Растворимость окиси углерода в медноаммиачных растворах закиси меди при нагревании от $t_1 = 0$ до $t_2 = 70$ снизилась в одном из растворов в 69,53 раза.

Определить относительное понижение растворимости при нагревании от $t_1 = 0$ до $t_2 = 30$ и сравнить с опытным значением, равным примерно 10,9.

6. Взаимная растворимость хлорацетофенона и ацетофенона выражается следующими данными:

Содержание хлорацетофенона,						
вес. %	100	90	80,9	70	60	50
t	53,5	48,0	42,6	35,6	29	20,5
Содержание ацетофенона,						
вес. %	41,5	30	20	10	0,0	
t	13,1	5,9	11	15,9	20,5	

На основании этих данных построить диаграмму растворимости и по ней определить:

1) состав эвтектической смеси и температуру кристаллизации эвтектики.

2) что произойдет с кристалликом хлорацетофенона, если его бросить при $t = 15$ в раствор, содержащий 75% ацетофенона?

3) состав и количество фаз, если 1 кг расплава, содержащего 20% ацетофенона, охладить до $t = 35$ (переохлаждение исключено).

4) сколько ацетофенона надо прибавить к 1 кг хлорацетофенона для того, чтобы температура плавления последнего понизилась до 40° ?

5) при какой температуре начнет плавиться смесь, состоящая из 20%; 67% (эвтектическая смесь) и 90% ацетофенона?

6) что произойдет со смесями, указанными в пункте 5, при нагревании их до 10°C ?

7) при какой температуре закончится плавление смесей составов, указанных в пункте 5?

8) сколько ацетофенона надо прибавить к 1 кг хлорацетофенона для того, чтобы при $t = 30$ а) в системе было 50% жидкой фазы, б) система полностью расплавилась?

9) сколько надо добавить ацетофенона к 1 кг смеси, содержащей 80% хлорацетофенона, для того, чтобы она полностью расплавилась при $t \approx 4$?

10) сколько ацетофенона можно растворить в 100 кг раствора, насыщенного ацетофеноном при $t = 10$, если последний нагреть до $t = 15$?

11) $(\Delta H_{\text{пл}})_1$ ацетофенона и $(\Delta H_{\text{пл}})_2$ хлорацетофенона.

7. При помощи уравнения (VII, 1) сравнить относительную растворимость двух веществ в зависимости от соотношения между их температурами плавления и теплотами плавления.

8. Ниже помещены некоторые данные, полученные при исследовании кристаллизации в системе фенол — сероуглерод:

$1/T \cdot 10^4$	35,33	35,85	36,08	36,81	37,54	38,50
$-\lg N_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$	0,44129	0,5986	0,68613	0,88941	1,06148	1,37059

Можно ли считать эту систему идеальной, если $(T_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 313,1$ и $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 2730$? Расчет произвести графически.

9. Показать, что если учесть зависимость теплоты плавления от температуры и допустить, что

$$\frac{\partial \Delta H_{\text{пл}}}{\partial T} = C^{\text{ж}} - C^{\text{к}} = \Delta C = \text{const}$$

где $C^{\text{ж}}$ и $C^{\text{к}}$ взяты вблизи точки плавления, то уравнение (VII, 1) примет вид

$$\lg N = \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_{T^0}}{4,575} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C}{4,575} \cdot \frac{T^0 - T}{T} - \frac{\Delta C}{1,987} \lg \frac{T^0}{T}$$

При помощи найденного уравнения определить концентрацию насыщенного раствора при $t = -35$, если $\Delta C \approx 3,5$. Необходимые для расчета данные заимствовать из условия примера 4. Результат вычисления сравнить с опытным значением и с результатом расчета по уравнению (VII, 1).

10. На основании результатов решения примера 9 вычислить теплоту плавления бромистого алюминия и сравнить ее с экспериментальной $\Delta H_{\text{пл}} = 2760$, если $(t_{\text{пл}})_{\text{AlBr}_3} = 97,5$.

11. При растворении 2,6152 г эфира этиленгликоля в 100 г воды температура кристаллизации понижается на $0,5535^\circ$. Определить молекулярный вес эфира, если $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{H}_2\text{O}} = 1440$.

12. Понижение температуры кристаллизации раствора 0,6298 г сернистого ангидрида в 9,7430 г диоксана равно $1,93^\circ$.

О чем свидетельствует полученный результат, если криоскопическая постоянная $k_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2} = 4,83$?

13. При определении температуры кристаллизации водных растворов тростникового сахара были получены следующие результаты:

Содержание сахара, вес. %	0,998	2,081	4,302
ΔT	0,0576	0,1182	0,2462

Какова погрешность этих экспериментальных данных, если считать, что для раствора сахара указанных концентраций справедливы законы бесконечно разбавленных растворов?

14. При изучении плавления циклогексанола получены следующие данные:

t	23,72	25,10	26,13	27,16	29,22
P	0,9869	27,03	48,23	70,40	96,58
$V_{\text{ж}}$, мл/г	1,0487	1,0572	1,0561	1,573	1,568
$V_{\text{к}}$, мл/г	1,0335	1,0399	1,0394	1,0379	1,0360

1. Какова была бы температура кристаллизации циклогексанольного раствора, в котором $c = 0,01$, если бы опыт проводился под давлением $P = 60$, а раствор можно было бы считать идеальным?

2. Увеличится ли точность результатов, если опыт проводить при атмосферном давлении?

15. Найти выражение для расчета зависимости температуры кристаллизации от концентрации $(\partial T / \partial N)_{\text{равн}}$ для кристаллизации вещества из идеального раствора.

Для какого растворителя кривая кристаллизации будет круче — для толуола или гексана, если $(t_{\text{н. т. к.}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} \approx (t_{\text{н. т. к.}})_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$, $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 1560$, а $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 2950$. Считать, что раствор идеален.

16. Показать, что в идеальном растворе растворимость газа с повышением температуры уменьшается, причем быстрее в хорошем растворителе, чем в плохом.

2. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Зависимость растворимости от давления при данной температуре выражается уравнением

$$\ln \frac{N''}{N'} = \frac{V^\circ - V}{RT} (P'' - P') \quad (\text{VII}, 5)$$

Оно является строгим только при условии, что раствор идеален, а молярные объемы чистого растворенного вещества V° и растворенного вещества в состоянии чистой переохлажденной жидкости V в интервале давлений $P' - P''$ постоянны.

Растворимость в идеальном растворе может быть найдена также по закону Рауля (см. гл. VIII, стр. 194).

$$N = \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{VII}, 6)$$

Для растворов кристаллических веществ P — давление пара твердого вещества, находящегося в равновесии с раствором, а P° — давление его пара над чистой переохлажденной жидкостью. Для раствора газа P° равно давлению насыщенного пара сжиженного газа. Если растворимость рассчитывают при температуре большей, чем критическая температура растворенного вещества, то величина P° может быть приближенно вычислена путем экстраполяции по уравнению (V, 3) или по графику, отвечающему этому уравнению.

Если давление велико, то его в уравнении (VII, 6) следует заменить фугитивностью, причем для получения более точных результатов фугитивность чистого компонента надо брать при давлении, равном общему давлению над раствором.

Связь между растворимостью малорастворимого газа и его давлением выражается законом Генри (см. гл. VIII), которому при низких давлениях (идеальный газ) отвечает уравнению:

$$N_2^* = \frac{P_2}{K} \quad (\text{VII}, 7)$$

где K — константа Генри.

В реальном растворе концентрация доминирующего компонента может быть вычислена по уравнению (VII, 6), а концентрация вещества, находящегося в очень небольшом количестве — по уравнению (VII, 7).

Растворимость каждого газа в смеси подсчитывается по уравнению (VII, 7), т. е. растворимость компонента смеси пропорциональна его парциальному давлению.

Если давление велико, то в уравнении (VII, 7) давление надо заменить фугитивностью, а в случае газовой смеси пользоваться фугитивностью компонента смеси (см. гл. IV, стр. 94).

Для расчета растворимости малорастворимого газа, находящегося под большим давлением, служит уравнение Кричевского — Казарновского

$$\ln \frac{f_2^r}{N_2^{\text{ж}}} = \ln K + \frac{\bar{V}_2^*(P - P_1^0)}{RT} \quad (\text{VII, 8})$$

где f_2^r — фугитивность растворенного газа при давлении, равном общему давлению P ; \bar{V}_2^* — кажущийся парциальный мольный объем растворенного газа при бесконечном разбавлении (он принимается не зависящим от давления); P_1^0 — давление пара чистого растворителя; K — константа Генри.

Если можно пренебречь взаимодействием растворенных газов, то результат будет тем точнее, чем ближе N_2^r к единице; f_2^r вычисляют обычно по правилу фугитивности (IV, 19). Если растворяется чистый газ и давление пара растворителя невелико, величиной P_1^0 можно пренебречь и считать f_2^r фугитивностью чистого газа.

Примеры

1. Найти растворимость нафталина в бензоле при $t = 50$ и $P = 400$, если мольный объем твердого нафталина равен 112, а мольный объем жидкого переохлажденного нафталина равен 128 мл. Раствор нафталина в бензоле считать идеальным, а объемы независимыми от давления. Теплоту плавления нафталина принять равной 4560 кал/моль, а $t_{\text{пл}} = 80$.

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 5)

$$\lg \frac{N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}''}{N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}'} = \frac{112 - 128}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 323,2} (400 - 1)$$

Величину $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}'$ определяем по уравнению (VII, 1)

$$\lg N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}' = \frac{4560 (323,2 - 353,2)}{4,575 \cdot 323,2 \cdot 353,2} = -0,26194 = \bar{1},7381$$

и

$$N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}' = 0,547.$$

Поэтому

$$\lg N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}'' = (-0,26194) + \frac{(-16) \cdot 399}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 323,2} = -0,3665 = \bar{1},6335$$

и

$$N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}'' = 0,430.$$

Следовательно, повышение давления от 1 до 400 атм вызывает понижение растворимости более чем на 20%.

2. Растворимость метана в ксилоле при $t = -20$ и $P = 50$ мм равна 0,05 объема (приведенного к нормальным условиям) на 1 объем растворителя.

Определить растворимость (в тех же единицах) при $t = -20$ и $P = 700$ мм и сравнить результат с опытным значением $N_{\text{CH}_4}^r = 0,68$.

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 6)

$$\frac{(N_{\text{CH}_4}^r)_{P_{\text{CH}_4}}'}{(N_{\text{CH}_4}^r)_{P_{\text{CH}_4}}} = \frac{P_{\text{CH}_4}'}{P_{\text{CH}_4}}$$

Так как в расчет входит соотношение концентраций, то

$$\frac{(N_{\text{CH}_4}^r)_{P_{\text{CH}_4}}'}{0,05} = \frac{700}{50}$$

откуда

$$N_{\text{CH}_4}^r = 0,70$$

что отличается от опытной величины на 2,9%.

3. Показать, что растворимость газа в идеальном растворе, отнесенная к объему раствора, будет при данном давлении обратно пропорциональна мольному объему растворителя.

Решение. Так как из уравнения (VII, 6) следует, что при данном давлении во всех идеальных растворах N_2^* будет одинаковой, то растворимость, отнесенная к единице объема раствора, будет тем больше, чем меньше мольный объем растворителя.

4. Найти растворимость азота в этиловом спирте при $t = 25$ и $P = 1$ и сравнить с опытной величиной, равной $0,1312 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ спирта*. Для расчета воспользоваться следующими значениями давления насыщенного пара азота:

$$P_{t=-157,6} = 20 \quad \text{и} \quad P_{t=-148,3} = 30$$

Плотность спирта принять равной $0,789 \text{ г/мл}$.

Решение. Значение $P_{t=25}$ определяем экстраполяцией по уравнению (V, 3а):

$$\lg \frac{30}{20} \approx \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,575} \left[\frac{(-148,3) - (-157,6)}{115,6 \cdot 124,9} \right]$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{4,575 \cdot 115,6 \cdot 124,9 \cdot 0,17609}{9,3} = 1250$$

Поэтому

$$\lg \frac{P_{t=25}}{30} \approx \frac{1250}{4,575} \left[\frac{298,2 - 124,9}{298,2 \cdot 124,9} \right]$$

откуда

$$\lg P_{t=25} = 1,477 + 1,271 = 2,748 \quad \text{и} \quad P_{t=25} = 560$$

* нм^3 — нормальный объем, выраженный в м^3 .

Наконец, в соответствии с уравнением (VII, 6)

$$N_{N_2} = \frac{1}{560} \approx 0,00179$$

вместо опытного значения

$$N_{N_2} = \frac{0,1312/22,4}{0,1312/22,4 + 1\,000 \cdot 0,789/46,07} = \frac{0,00585}{0,00585 + 17,13} = 0,00034.$$

Причиной столь значительного расхождения между рассчитанным и опытным значениями являются неидеальность раствора и приближенность экстраполяции давления.

5. Определить растворимость этана в идеальном растворе при $P = 1$ и $t = 35$, если для температурной зависимости давления насыщенного пара этана можно воспользоваться уравнением

$$\lg P = 4,67281 - \frac{1030,628}{312,233 + t}$$

Результат расчета сопоставить со следующими экспериментальными данными:

Растворитель	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	C_7H_{16}
Нормальный объем			
Объем растворителя	1,8968	2,6902	3,8498

Плотности указанных растворителей можно принять соответственно равными 0,789; 0,899; 0,684 г/мл.

Решение. По уравнению $P = \varphi(t)$ определяем P_{308} :

$$\lg P_{308} = 4,67281 - \frac{1030,628}{312,233 + 35} = 1,705 \quad \text{и} \quad P_{308} = 50,7$$

Поскольку свойства этана и перечисленных растворителей близки, расчет производим по уравнению (VII, 6):

$$N_{C_2H_6} = \frac{1}{50,7} \approx 0,0197$$

По приведенным экспериментальным данным растворимость имеет значения:

в спирте

$$N_{C_2H_6} = \frac{1,8968/22,4}{1,8968/22,4 + 1\,000 \cdot 0,789/46,07} = 0,00491;$$

в уксусноэтиловом эфире

$$N_{C_2H_6} = \frac{2,6902/22,4}{2,6902/22,4 + 1\,000 \cdot 0,899/88,14} = 0,0116;$$

в гептане

$$N_{C_2H_6} = \frac{3,8498/22,4}{3,8498/22,4 + 1\,000 \cdot 0,684/100,2} = 0,0245.$$

Из результатов расчета следует, что растворы этана в гептане можно в первом приближении считать идеальными; расхождения между экспериментальными и вычисленными значениями лежат

за пределами точности тех и других, так как экстраполяция за пределы $t_{кр}$ была очень небольшой, а учет неидеальности паров этана при $P = 50,7$ не дал бы значительного улучшения результатов*.

Меньшая растворимость в бензоле и гексане указывает на положительное отклонение от закона Рауля.

6. 100 нм³ газовой смеси, состоящей из 28% двуокиси углерода, 0,2% сероводорода, 4% окиси углерода, 50,8% водорода и 17,0% азота, подается в скруббер для отмывки от двуокиси углерода. Вода, поступающая в скруббер, имеет $t = 15$; промывка ведется при $P = 20$.

Определить теоретический расход воды, количество и состав очищенного газа, если после промывки должно остаться 0,6% двуокиси углерода. Растворимость компонентов газовой смеси, выраженная в объеме газа, приведенном к $t = 0$ и $P = 760$ мм, на 1 объем воды при данной температуре в том случае, если парциальное давление данного компонента 760 мм, равна

Газ	CO ₂	H ₂ S	CO	H ₂	N ₂
Растворимость . . .	1,019	2,913	0,02543	0,01883	0,01682

Решение. Количество двуокиси углерода, подлежащее извлечению определяется из уравнения

$$\frac{28,0 - x}{100 - x} \cdot 100 = 0,6$$

откуда

$$x = 27,57 \text{ нм}^3$$

Парциальное давление

$$0,28 \cdot 20 = 5,6 \text{ атм}$$

и растворимость ее равна

$$5,6 \cdot 1,019 = 5,706 \text{ нм}^3 \text{ на } 1 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

Поэтому расход воды составит

$$\frac{27,57}{5,706} = 4,83 \text{ м}^3$$

[В действительности расход воды будет больше, так как насыщение не достигается (вследствие небольшой скорости растворения, несовершенства противотока в скруббере и т. п.)].

В 4,83 м³ воды может раствориться:

$$\begin{array}{rcl} & 27,57 \text{ нм}^3 & \text{CO}_2 \\ 2,913 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,002 = & 0,56 \text{ нм}^3 & \text{H}_2\text{S} \\ 0,02543 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,040 = & 0,10 \text{ нм}^3 & \text{CO} \\ 0,01883 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,508 = & 0,92 \text{ нм}^3 & \text{H}_2 \\ 0,01682 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,170 = & 0,28 \text{ нм}^3 & \text{N}_2 \end{array}$$

Всего 29,43 нм³

* По рис. 31 при $P = 50,7$ ($\pi = 1,05$) и $T = 308$ ($\tau = 1,01$) $\gamma \approx 0,65$, т. е. фугитивность отличается от давления на 35%.

Следовательно, весь сероводород ($0,20 \text{ нм}^3$) растворится, и газ, выходящий из скруббера, будет иметь состав:

$$\begin{array}{rcl} 28 - 27,57 & = & 0,43 \text{ нм}^3 \text{ CO}_2 \\ 4 - 0,10 & = & 3,90 \text{ нм}^3 \text{ CO} \\ 50,8 - 0,92 & = & 49,88 \text{ нм}^3 \text{ H}_2 \\ 17,0 - 0,28 & = & 16,72 \text{ нм}^3 \text{ N}_2 \end{array}$$

Всего $70,93 \text{ нм}^3$

или $0,6\% \text{ CO}_2$; $5,50\% \text{ CO}$; $70,3\% \text{ H}_2$ и $23,6\% \text{ N}_2$.

7. Перечислить способы удаления газа из жидкости.

Решение. Из уравнения (VII, 1) следует, что можно использовать нагревание: образование реальных растворов для большинства газов также сопровождается выделением тепла (вследствие относительно большой теплоты конденсации). В соответствии с уравнением (VII, 7) можно применить вакуумирование и (или) пропускать инертный газ (на последнем принципе основано выделение газа на твердых пористых веществах, вносимых в раствор). Более эффективно, конечно, сочетание нагревания с вакуумированием, что применяется, например, при плавлении металла в вакууме.

8. Какое заключение о зависимости растворимости от давления и состава газа можно сделать по данным, полученным при изучении растворимости в воде чистой двуокиси углерода и двуокиси углерода из смесей ее с водородом ($t = 0$; объем CO_2 выражен в нм^3 на 1 м^3 воды) (табл. 10).

Таблица 10

CO ₂ , %	P, кгс/см ²					
	5	10	15	20	25	30
100	7,97	16,18	20,9	25,5	29,7	32,6
76,8	6,57	12,7	15,9	19,3	—	24,5
49,0	—	—	3,93	7,59	12,9	—
31,6	2,32	5,06	6,24	8,26	—	10,8

Решение. Зависимость растворимости от давления не может быть выражена уравнением (VII, 7), так как растворимость растет медленнее, чем давление. Кроме того, при одинаковом давлении растворимость чистой CO_2 и CO_2 из смесей различного состава неодинакова, т. е. закон Дальтона неприменим.

Если же при указанном давлении вычислить фугитивность чистой двуокиси углерода и двуокиси углерода из смесей, воспользовавшись для этого, например, уравнением (IV, 3) и правилом фугитивности (IV, 19), то полученные результаты (см. рис. 41) позволяют сделать вывод, что вплоть до $P = 30 \text{ кгс/см}^2$ значения раство-

римости в пределах ошибок опыта ложатся на общую прямую; следовательно, при равных значениях $f_{\text{CO}_2}^*$ и f_{CO_2} равны и растворимости. Совпадение растворимости CO_2 из смеси с растворимостью

чистого CO_2 при одной и той же фугитивности является следствием того, что давление невелико, и в уравнении (VII, 8) можно отбросить второй член правой части.

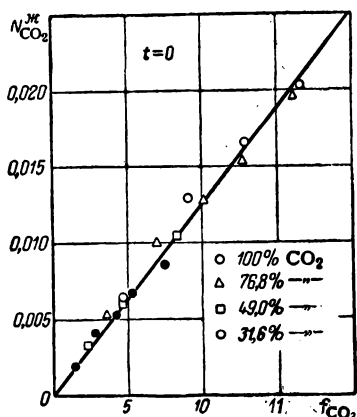


Рис. 41.

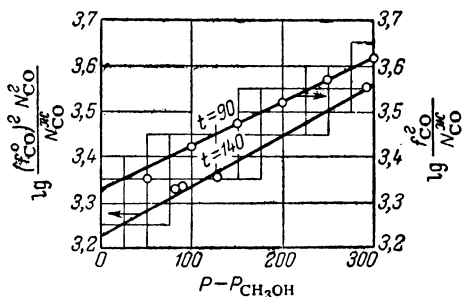


Рис. 42.

9. Растворимость s окиси углерода в 1 г CH_3OH выражается следующими данными:
при $t = 90$

P	50	100	150	200	250	300
s , мл	15,9	28,5	38,9	48,2	55,8	62,1

при $t = 140$

P	86	90	145	291
s , мл	27,8	29,4	45,8	70,0

Найти зависимость растворимости окиси углерода в метаноле от давления, если при $t = 90$ $P_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 2,5$, а при $t = 140$ $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10,63$; при $t = 140$ следует принять во внимание наличие метанола в газовой фазе.

Содержание метанола в окиси углерода при $t = 140$ выражается следующими данными:

P	86	90	145	291
$N_{\text{CH}_3\text{OH}}$	0,113	0,107	0,075	0,037

Для расчета фугитивности окиси углерода воспользоваться графиком $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ (рис. 31, 146).

Решение. Вычислив значения f_{CO}^* и нанеся на график против P величины $\lg [f_{\text{CO}}^* / N_{\text{CO}}^*]$ (для $t = 90$) и $\lg [(f_{\text{CO}}^*) \cdot N_{\text{CO}}^* / N_{\text{CO}}^*]$ (для $t = 140$), проводим прямые линии, из положения которых опреде-

ляем для $t = 90$ $K = 2090$ и $\bar{V}_{\text{CO}}^* = 66,3$; для $t = 140$ $K = 1670$ и $\bar{V}_{\text{CO}}^* = 85,6$ (рис. 42).

Следовательно, уравнение (VII, 8) примет вид

$$\begin{aligned} \text{для } t = 90 \dots \lg \frac{f_{\text{CO}}^r}{N_{\text{CO}}^{\text{ж}}} &= 3,320 + 0,000966P \\ \text{для } t = 140 \dots \frac{(f_{\text{CO}}^r)^r \cdot N_{\text{CO}}^r}{N_{\text{CO}}^{\text{ж}}} &= 3,223 + 0,001096(P - 10,6) \end{aligned}$$

Задачи

1. Зависимость концентрации s насыщенного раствора маннита ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) от давления при $t = 25$ выражается следующими данными:

P ,	1	500
s , г на 100 г раствора	5,59	5,31

Найти изменение объема, сопровождающее растворение 1 моль маннита в насыщенном растворе при $t = 25$.

2. Найти растворимость ацетилена в идеальном растворе при $t = 0$ и $P = 1$, если давление пара жидкого ацетилена при $t = 0$ равно 26,3 атм.

Результат сопоставить со следующими данными: при $t = 0$ и $P = 760$ мм в 1 объеме 97%-ного этилового спирта растворяется 8,5 объема ацетилена.

Плотность этилового спирта принять равной 0,789 г/мл. Спирт считать 100%-ным.

3. Давление пара бензола при $t = 40$ равно 182,5, а дихлорэтана 155,0 мм. Можно ли смесь бензола с дихлорэтаном считать идеальным раствором, если изучение равновесия жидкость — пар в системе бензол — дихлорэтан дало следующие результаты:

$N_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}}$	0,13	0,56	0,745	0,93
$P_{\text{C}_6\text{H}_6}$, мм	21,9	101,0	135,0	167,2
$P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}$, мм	134,3	70,0	41,5	12,6

Расчет произвести, сопоставляя значения мольной доли одного из компонентов, вычисленные по парциальным давлениям бензола и дихлорэтана.

4. Показать, что в случае идеальных растворов газ с более высокой критической температурой (и нормальной температурой кипения) более растворим, чем газ с более низкой критической температурой.

5. Сколько граммов этилена можно растворить в 1 л бензола при $t = 20$, если давление пара жидкого этилена при $t_1 = 0$ равно $P_1 = 40,3$, а при $t_2 = -10$ равно $P_2 = 32,0$; $\rho_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,878$ г/мл. Раствор этилена в бензоле считать идеальным.

6. Найти идеальную растворимость азота при $P = 1$ и $t = 20$, если $t_{\text{н.т.к.}} = -195,8$ и $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н.т.к.}} = 1333$.

Результат сопоставить с коэффициентом абсорбции* азота гептаном, который при $P = 1$ и $t = 20$ равен 0,254. Мольный объем гептана принять равным 146,4 мл.

7. Растворимость сернистого ангидрида в серной кислоте до $P_{\text{SO}_2} = 1$ описывается уравнением (VII, 7).

При $t = 20$ и $P_{\text{SO}_2} = 1$ растворимость сернистого ангидрида в серной кислоте, содержащей 0 — 85% H_2SO_4 , может быть выражена уравнением

$$y = 10,60 - 0,1085 \cdot x$$

где y — растворимость SO_2 на 100 г H_2SO_4 , г; x — содержание H_2SO_4 в серной кислоте, %.

Определить объем SO_2 , растворенного в 1 объеме 65%-ной кислоты (плотность 1,56) при $t = 20$ и сравнить с экспериментальным значением, равным 20,80.

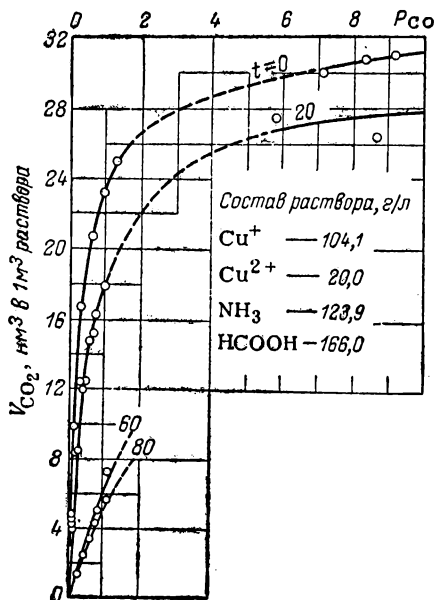


Рис. 43.

Сколько граммов сернистого ангидрида растворится в 1 кг H_2SO_4 указанной концентрации, если $P_{\text{SO}_2} = 200$ мм?

8. Пользуясь данными, приведенными в условии примера 6, и результатами его решения, найти количество и состав газов, остающихся в промывочной воде, если при регенерации раствора давление уменьшится до $P = 1$.

9. Газовую смесь для синтеза аммиака после водной промывки подвергают обработке аммиачным раствором муравьинокислой закиси меди (для извлечения из смеси окиси углерода), вслед за чем проводят регенерацию раствора.

Определить примерный расход раствора на промывку 100 м³ газа, если абсорбция CO протекает при $t = 0$ и $P = 120$, а регенерация раствора — при $P = 1$ и $t = 75$ (в последнем случае $P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 550$ мм).

* Коэффициент абсорбции равен отношению объема газа, приведенного к нормальным условиям, к объему растворителя при данной температуре.

Принять, что газ, поступающий на абсорбцию, имеет следующий состав: 70,3% водорода; 23,6% азота; 5,5% окиси углерода и 0,6% двуокиси углерода (см. результат решения примера 6), а абсорбционная способность раствора заданного состава выражается данными, представленными на рис. 43.

10. При изучении растворимости двуокиси углерода в воде под давлением при $t = 25$ было предложено эмпирическое уравнение

$$V = 0,755P - 0,0042P^2$$

где V — приведенное к нормальным условиям количество двуокиси углерода (в см³), поглощенной 1 мл. воды.

Это уравнение справедливо для интервала давлений 10,95—62,9.

Вычислить константу Генри и сравнить ее со значением, найденным по растворимости двуокиси углерода в воде при атмосферном давлении. Воспользоваться значениями $t_{кр}$ и $P_{кр}$ из Приложения VIII.

11. Для расчета кажущегося парциального мольного объема предложено приближенное уравнение:

$$\bar{V}_2^* = \bar{V}_2 - \frac{2\bar{V}_2^2}{KV_1} \left[\left(\frac{\Delta U_2}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_1}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} \right]^2$$

где $\Delta U_1/\bar{V}_1$ и $\Delta U_2/\bar{V}_2$ — внутренние давления растворителя и растворенного вещества; K — константа Генри.

Рассчитать при помощи этого уравнения растворимость водорода в бензоле при $t = 25$ и $P = 300$ и сравнить результат с опытным значением $N_{H_2} = 0,0708$, если

$$\begin{aligned} \bar{V}_{H_2} &= 36,3; & \left(\frac{\Delta U}{\bar{V}} \right)_{H_2}^{1/2} &= 2,1; & \left(\frac{\Delta U}{\bar{V}} \right)_{C_6H_6}^{1/2} &= 9,0 \text{ кал}^{1/2}/\text{мл}^{3/2} \\ K &= 4 \cdot 10^3 & \text{и} & & V_{C_6H_6} &= 88,9 \end{aligned}$$

3. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Для приближенного расчета ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей следует рекомендовать *правило Алексева*, или *правило прямой средней линии*: линия, проходящая через середины соединительных прямых, связывающих составы сопряженных растворов, и через критическую точку растворения (точку Алексева), является прямой (рис. 44). Это правило наиболее надежно для жидкостей, взаимная растворимость которых возрастает с увеличением температуры; результаты наиболее удовлетворительны, если концентрация выражена в весовых процентах. Правилем Алексева можно воспользоваться также для ориентировочной оценки взаимной растворимости газов при сверхвысоких давлениях.

Ограниченная взаимная растворимость трех жидкостей в ряде случаев может быть ориентировочно определена при помощи *правила Тарасенкова*: продолжения соединительных линий, связывающих составы сопряженных растворов, пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении той стороны треугольной диаграммы, на которой отложена концентрация ограниченно растворимых жидкостей (рис. 45). Этому правилу отвечает уравнение

$$\frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} = k \quad \text{или} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1 - k}{c_2 - k} \quad (\text{VII}, 9)$$

где a_1 и a_2 — концентрации соразстворимого компонента в двух фазах; c_1 и c_2 — концентрации одного из частично смешивающихся компонентов; k — абсцисса точки пересечения продолженных соединительных линий.

Для определения соотношения между двумя жидкими фазами служит правило рычага.

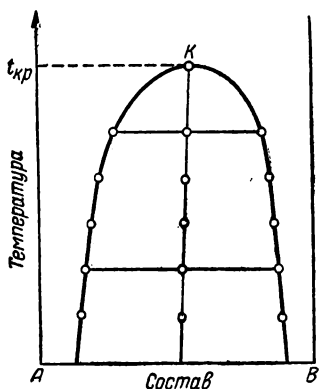


Рис. 44.

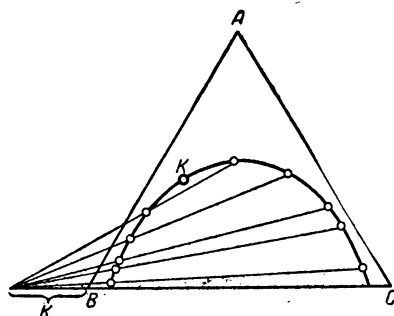


Рис. 45.

В предельном случае, когда две жидкости совершенно не смешиваются, распределение вещества между ними подсчитывается по *уравнению Нернста — Шилова* (закон распределения)

$$\frac{(c'')^n}{c'} = K \quad (\text{VII}, 10)$$

где K — коэффициент распределения.

Если в обеих фазах образуются идеальные растворы (отсутствие диссоциации или ассоциации веществ), показатель n равен единице. Закон распределения может быть использован для расчетов экстракции.

Примеры

1. Взаимная растворимость фенола и воды выражается следующими данными:

t	20	30	40	50	55	60	65
A	8,2	8,75	9,6	11,8	13,8	16,8	23,9
B	72,1	69,9	66,8	62,6	59,2	55,1	45,8

где A и B — весовые проценты фенола в насыщенных растворах, богатых водой и фенолом.

Построить график температура — состав и, пользуясь правилом Алексева, определить состав в критической точке растворимости, если $t_{кр} \approx 67$.

Решение. Нанеся на график (рис. 46) приведенные в условии данные, проводим прямую среднюю линию Алексева (KL) и находим, что при $t_{кр} = 67$ концентрация раствора равна примерно 35%.

2. Данные, полученные при изучении взаимной растворимости в системе спирт — бензол — вода при $t = 20$, приведены в табл. 11 (стр. 186).

1) Построить график растворимости и проверить правило Тарасенкова.

2) Найти координаты критической точки растворения.

Решение. 1. Построив график по приведенным в условии данным (рис. 47), проводим соединительные линии до пересечения с продолжением стороны треугольника, на которой отложено содержание бензола и воды. Рис. 46.

Отбросим точку пересечения первой соединительной линии, так как вследствие небольшой точности определения очень малых концентраций бензола ошибка в опыте 1 велика; остальные линии пересекутся примерно в одной точке (точка O).

2. Проведя из точки O касательную к пограничной кривой, находим координаты критической точки растворения K : C_2H_5OH — 34%, C_6H_6 — 57%, H_2O — 9%.

3. Какие выводы можно сделать из приведенных ниже результатов по распределению аммиака между водой и дихлорэтаном (табл. 12)?

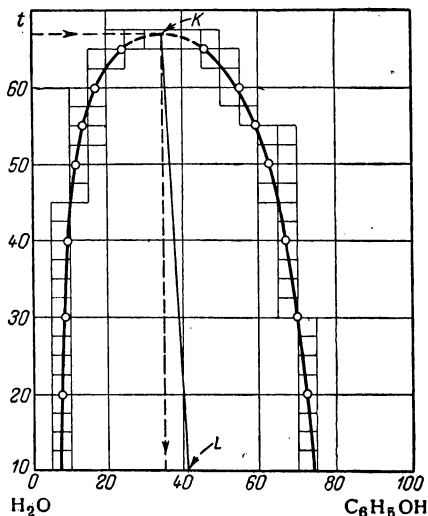


Таблица 11

Номер опыта	Верхняя фаза, %			Нижняя фаза, %		
	Спирт	Бензол	Вода	Спирт	Бензол	Вода
1	1,61	97,14	1,25	28,07	0,10	71,83
2	8,55	88,63	2,82	48,09	6,91	45,00
3	12,77	83,92	3,81	51,54	15,84	32,62
4	19,14	75,48	5,38	46,80	31,64	21,56
5	22,34	72,49	5,17	45,49	35,49	18,99
6	25,85	67,94	6,31	41,79	44,71	13,50

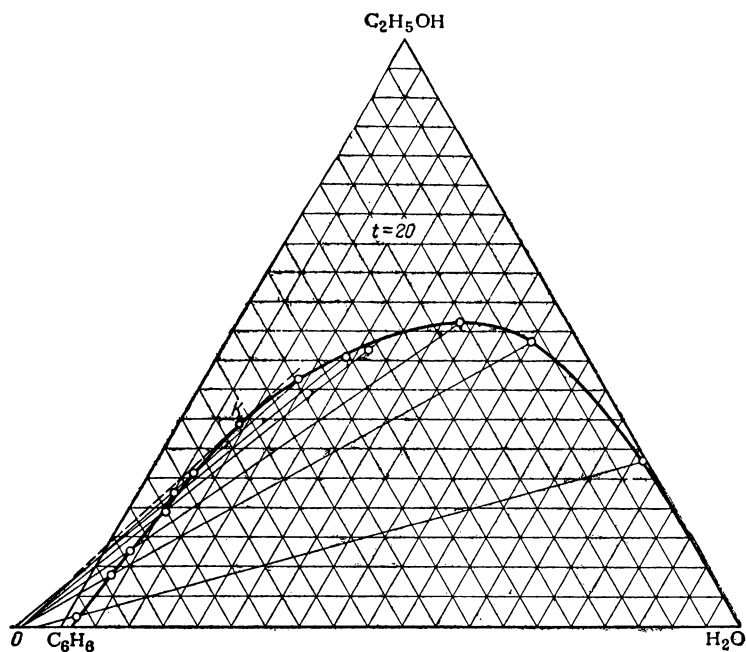


Рис. 47.

Решение. Соотношение c/c_2 колеблется в пределах $56,3 \div 26,8$, т. е. отклонение от среднеарифметического значения 41,5 составляет $\pm 35,8\%$. Соотношение c_1/c_2 практически постоянно, так как максимальное отклонение от средней величины 1,87 составляет $3,7\%$. Следовательно, в распределении участвует не весь аммиак, а только тот, который находится в свободном виде.

Хорошее совпадение теории с опытом объясняется тем, что растворы NH_3 являются разбавленными; так, даже при $c =$

Таблица 12

Концентрация аммиака, моль/л			Концентрация аммиака, моль/л		
общая в воде (с)	свободного NH ₃ в воде (с ₁)	в дихлорэтаноле (с ₂)	общая в воде (с)	свободного NH ₃ в воде (с ₁)	в дихлорэтаноле (с ₂)
0,08103	0,0028	0,00144	4,933	0,2139	0,116
0,0916	0,0031	0,00164	9,278	0,5120	0,276
0,552	0,0195	0,0102	11,626	0,7497	0,411
2,231	0,0851	0,0458	12,449	0,8534	0,464

$\equiv 12,449$ моль/л концентрация свободного аммиака $c_1 \equiv 0,464$ моль/л.

4. Показать, что из уравнения (VII, 10) в применении к идеальному раствору следует, что после n экстрагирований в исходном растворе останется вещества

$$x_n = a \left(\frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^n$$

где a — начальное количество вещества, подвергающегося экстракции; V_0 — объем раствора, в котором находится экстрагированное вещество; V_e — употребляемый на каждую операцию объем вещества, при помощи которого производится экстрагирование; K — коэффициент распределения экстрагируемого вещества.

Какие выводы следуют из этого уравнения?

Решение. Пусть после первого экстрагирования в исходном растворе останется x_1 граммов растворенного вещества; тогда в соответствии с уравнением (VII, 10)

$$\frac{x_1/V_0}{(a - x_1)/V_e} = K \quad \text{или} \quad x_1 = a \frac{KV_0}{KV_0 + V_e}$$

после второго экстрагирования

$$\frac{x_2/V_0}{(x_1 - x_2)/V_e} = K \quad \text{или} \quad x_2 = x_1 \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} = a \left(\frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^2$$

Очевидно, что для n экстрагирований получится искомое уравнение.

Из выведенного уравнения следует, что для достижения максимального извлечения необходимы: а) максимально возможная разница в растворимостях; б) возможно большее число операций (при заданном общем количестве экстрагента), причем эффективность последующих операций быстро уменьшается; в) возможно большее соотношение V_e/V_0 . Полной экстракции добиться невозможно, так как при любом n ($\neq \infty$) $x_n \neq 0$.

5. На рис. 48 изображена зависимость коэффициента распределения бензойной кислоты между водой и бензолом от концентрации ее в бензоле при $t = 20$.

Определить количество бензойной кислоты в водном и бензольном растворах, если 1 л водного раствора, содержащего 0,1 моль кислоты, смешивается с 1 л бензола.

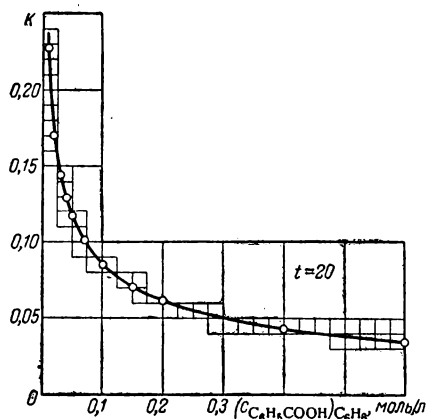


Рис. 48.

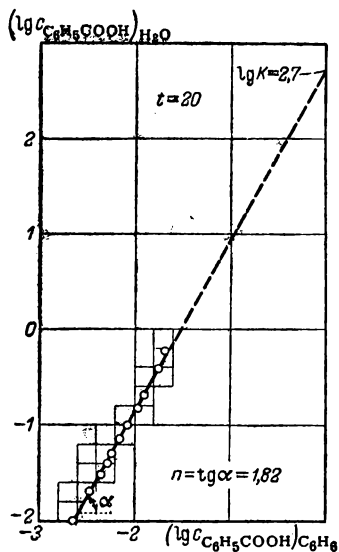


Рис. 49.

Решение. Задачу решаем методом последовательного приближения. Обозначим через x' число молей бензойной кислоты, перешедшей в бензол; тогда

$$\frac{0,1 - x'}{x'} = K$$

Приняв в первом приближении $K = 0,1$, получим

$$x' = 0,091$$

Этой концентрации на рис. 48 отвечает значение

$$K = 0,089$$

поэтому переходим к следующему приближению:

$$\frac{0,1 - x''}{x''} = 0,089$$

откуда

$$x'' = 0,0918$$

По рис. 48 окончательно принимаем

$$K = 0,092$$

тогда

$$\frac{0,1 - x'''}{x'''} = 0,092 \quad \text{и} \quad x''' = 0,0917$$

Так как эта величина практически совпадает с концентрацией, для которой выбрано значение K , то полученное значение примем за окончательное. Следовательно, в воде останется 0,0083 моль бензойной кислоты, а в бензол перейдет 0,0917 моль.

6. На основании данных, приведенных на рис. 48, вывести уравнение (VII, 10) и показать, что бензойная кислота в бензоле ассоциирована. Принять, что в воде бензойная кислота имеет нормальный молекулярный вес.

Решение. Так как в соответствии с уравнением (VII, 10)

$$n \lg c'' = \lg K + \lg c'$$

вычисляем $\lg (c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$ и $\lg (c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{H}_2\text{O}}$:

$\lg (c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$..	-2,000	-1,699	-1,523	-1,398	-1,300	-1,155
$\lg (c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{H}_2\text{O}}$..	-2,642	-2,469	-2,365	-2,287	-2,232	-2,151
$\lg (c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$..	-1,000	-0,824	-0,699	-0,398	-0,222	
$\lg (c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{H}_2\text{O}}$..	-2,071	-1,973	-1,907	-1,761	-1,688	

Далее строим график в координатах $(\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi \cdot (\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (рис. 49).

Продолжая полученную прямую до пересечения с осью ординат, находим

$$\lg K \approx 2,7 \quad \text{и} \quad K \approx 500$$

По углу наклона прямой определяем

$$n = \operatorname{tg} \alpha = 1,82$$

Следовательно, уравнение (VII, 10) примет вид

$$\frac{(c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{H}_2\text{O}}^{1,82}}{(c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})_{\text{C}_6\text{H}_6}} = 500$$

Из полученных данных ($n > 1$) следует, что бензойная кислота в бензоле ассоциирована.

Задачи

1. Пользуясь данными, приведенными в примере 1 (см. рис. 46), ответить на следующие вопросы:

1) определить предельную растворимость фенола в воде и воды в феноле при $t = 45$;

2) что больше — дифференциальная теплота растворения воды в феноле или дифференциальная теплота растворения фенола в воде?

3) указать путь гомогенного перехода от 5%-ного раствора фенола в воде к 80%-ному раствору воды в феноле при условии, что температура в начале и в конце процесса должна быть 45°C;

4) до какой температуры надо нагреть смесь, содержащую 85% воды, чтобы она стала гомогенной?

5) в двух пробирках при $t = 70$ находится одинаковое количество смесей веществ, причем в первой из них 45%-ный раствор, а во второй — 65%-ный раствор (% фенола). В какой из этих двух пробирок легче обнаружить расслоение? Для решения воспользоваться правилом рычага;

6) дан раствор, который мутнеет при охлаждении до $t = 60$. Каким образом определить состав раствора?

7) гомогенная смесь, состоящая из 20 г фенола и 80 г воды, охлаждается до $t = 40$. Найти состав и количество сопряженных растворов;

8) сколько надо прибавить воды к 100 г раствора, содержащего 80% фенола, чтобы добиться помутнения, если $t = 50$?

9) при $t = 30$ в сосуд, содержащий 50 г воды и 50 г фенола, при непрерывном перемешивании приливается вода. Сколько потребуется воды для того, чтобы смесь стала прозрачной?

10) к смеси двух растворов, общий вес которой равен 100 г и в которой водного раствора вдвое больше, чем фенольного, прибавляется фенол при $t = 35$. Сколько надо прибавить фенола, чтобы количества обоих растворов стали одинаковыми?

2. Ниже приводятся данные по взаимной растворимости воды и *n*-нитрогидрохинона:

t	95	105
Содержание		
веса, %	воды,		
в I растворе . .		79,7	78
во II растворе . .		31,3	35

Найти состав в критической точке, если $t_{кр} = 120,2$. Расчет произвести аналитически и результаты расчета сопоставить с экспериментальным значением (58% воды).

3. На основании данных по взаимной растворимости анилина и воды можно считать, что средняя линия в этом случае является вертикалью.

Определить концентрацию насыщенного раствора анилина в воде при $t = 140$, если концентрация сопряженного раствора равна ~82% анилина (найдено экстраполяцией), а в критической точке растворения концентрация анилина ~48,5%.

Результат сравнить с экспериментальной величиной (14,11% анилина).

4. Как показало исследование системы *m*-фенилендиамин — бензол при $t = 52,5$ в равновесии находятся 23,5%- и 85%-ные растворы, а при $t = 62$ — 29,5%- и 79,5%-ные растворы (указаны весовые проценты бензола).

1) Найти уравнение средней линии Алексева.

2) Определить, будет ли система гомогенной при $t = 75$, если при $t = 68,5$ растворимость *m*-фенилендиамина в бензоле равна 30%.

5. На основании результатов решения примера 2 найти:

1) в каком соотношении должны быть смешаны бензол и вода для того, чтобы прибавление спирта привело сразу к исчезновению обоих слоев (оба слоя станут тождественными); сколько пришлось бы для этого прибавить спирта, если был взят 1 кг смеси бензола и воды?

2) состав сопряженных растворов и соотношение между ними, если к 30 г бензола и 30 г воды прибавить 40 г спирта;

3) сколько надо прибавить к 1 кг спирта смеси воды с бензолом (в соотношении 9 : 1) до появления мути? Какой состав будет иметь при этом первая капля образовавшегося раствора?

4) в каком интервале концентраций система будет гомогенной, если к бензолу прибавлять смесь спирта с водой, содержащую 70% спирта?

6. При изучении изменения взаимной растворимости в системе толуол — вода под влиянием спирта (при $t = 20$) было установлено, что смесь, содержащая 93,88 вес.% толуола и 1,45 вес.% воды, находится в равновесии со смесью, содержащей 3,44 вес.% толуола и 50 вес.% воды.

Пользуясь уравнением (VII,9), определить состав раствора, находящегося в равновесии со слоем, состоящим из 75,24 вес.% толуола и 3,3 вес.% воды, если в нем содержится 13,12 вес.% воды.

Результаты сопоставить с экспериментальными данными (47,38% спирта и 39,50% толуола).

7. Объяснить возможность удаления невосстановленных, окислов железа из чугуна путем прибавления угля к шлаку, расположенному над чугуном и не смешивающемуся с последним.

8. При концентрации иода в воде, равной 0,0002913, его концентрация в четыреххлористом углероде равна 0,0256.

1) Можно ли считать уравнение (VII,10) при $n = 1$ справедливым до максимально возможной концентрации, если растворимость иода в четыреххлористом углероде равна 0,1196, а растворимость иода в воде равна 0,01334 г на 100 г H_2O ?

2) Найти концентрацию иода в воде, если 1 л четыреххлористого углерода, содержащего 10 г иода, взболтать с 5 л воды.

9. Определить расход бензола на экстракцию пикриновой кислоты из 1 л водного раствора, в котором содержится 0,3 моль

пикриновой кислоты, если концентрация бензольного раствора должна быть доведена до 0,01 моль/л. Коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой принять равным 0,705.

Какова степень экстракции?

10. Коэффициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,1115 (см. решение задачи 8). Определить степень извлечения иода из 0,5 л водного раствора, в котором содержится 0,1 г иода, при помощи 50 мл четыреххлористого углерода, если экстрагировать сразу и последовательно пятью одинаковыми порциями.

Для расчета воспользоваться уравнением, найденным при решении примера 4.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРОВ

1. НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКОСТИ

Связь между летучестью компонента бинарного раствора и его составом при $T = \text{const}$ выражается *уравнением Гиббса — Дюгема*; если для паров справедлив закон Дальтона, то оно примет вид*

$$\left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} \right)_T = \frac{d \ln N_2^{\text{ж}}}{d \ln N_1^{\text{ж}}} = - \frac{N_1^{\text{ж}}}{N_2^{\text{ж}}} \quad (\text{VIII}, 1)$$

Это уравнение позволяет по кривой зависимости парциального давления одного из компонентов от состава раствора построить такую кривую для второго компонента, если для него известна хотя бы одна точка. Несоответствие уравнению (VIII, 1) и вытекающим из него следствиям свидетельствует либо о неточности отдельных данных (например, об отсутствии взаимосвязи между P_1 и P_2), либо о несоблюдении закона Дальтона (например, в результате ассоциации в парах); второе легко учитывается при замене парциальных давлений фугитивностями компонентов.

Для расчетов обычно пользуются следующим эмпирически найденным интегралом уравнения (VIII, 1).

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= P_1^\circ \cdot N_1 \exp \left[\frac{\alpha_2}{2} (1 - N_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1 - N_1)^3 \right] \\ P_2 &= P_2^\circ \cdot N_2 \exp \left[\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (1 - N_2)^2 - \frac{\alpha_3}{3} (1 - N_2)^3 \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII}, 2)$$

который можно считать достаточно точным.

Если известны давления паров чистых компонентов P_1° и P_2° то постоянные α_2 и α_3 могут быть вычислены либо на основании значений парциальных давлений P_1 и P_2 для одного состава (решением двух уравнений с двумя неизвестными), либо по уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} &= \ln \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} + P_2^\circ \right] - \ln P_1^\circ \\ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} &= \ln \left[P_1^\circ - \left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{N_1=1} \right] - \ln P_2^\circ \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII}, 3)$$

на основании значений тангенсов наклонов касательных к кривой $P = \varphi(N)$ в точках $N_1 = 0$ и $N_1 = 1$.

* Для упрощения во всех последующих уравнениях индекс «ж» опущен.

Оба метода не свободны от недостатков: для первого необходимо определение давления насыщенного пара, что связано со сложным по аппаратурному оформлению и по выполнению анализом паровой фазы, а второй требует графического дифференцирования, что в точке обрыва кривой не всегда надежно.

Было предложено производить расчет на основании двух значений P (при $N_1 = 0,95$ и $N_1 = 0,05$)*, причем если свойства смеси не очень сильно отклоняются от свойств идеальных растворов, то константы уравнения (VIII, 2) могут быть приближенно найдены по уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_3}{3} &= -\frac{4,606}{4N_2^3 - 3N_1^2} \lg \frac{(P_{N_1} - N_1 \cdot P_1^\circ) P_1^\circ}{(P_{N_1'} - N_1 \cdot P_2^\circ) P_2^\circ} \\ \frac{\alpha_2}{2} &= \frac{2,303}{N_1^2} \lg \frac{P_{N_1'} - N_1 \cdot P_2^\circ}{N_1' P_1^\circ} - N_1 \frac{\alpha_3}{3} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 4})$$

в которых рекомендуется принять $N_1 = 0,95$ и $N_1' = 0,05$ (для более точных результатов — соответственно 0,99 и 0,01). Если же смесь значительно отличается от идеальной, то для расчета служит уравнение

$$\begin{aligned} P &= \frac{0,9P_1^\circ - 0,9P_2^\circ - P_{N_1=0,95} + P_{N_1=0,05}}{0,04275} N_1^3 + \\ &+ \frac{1,8P_2^\circ - 0,9P_1^\circ - 1,05P_{N_1=0,95} - 1,95P_{N_1=0,05}}{0,04275} N_1^2 + \\ &+ \frac{0,04275P_1^\circ - 0,94275P_2^\circ - 0,05P_{N_1=0,95} + 0,95P_{N_1=0,05}}{0,04275} N_1 + P_2^\circ \quad (\text{VIII, 5}) \end{aligned}$$

из которого определяются производные $(\partial P / \partial N_1)_{N_1=0}$ и $(\partial P / \partial N_1)_{N_1=1}$, а затем по уравнению (VIII, 3) вычисляются константы α_2 и α_3 .

После того как тем или иным способом найдены α_2 и α_3 , по уравнению (VIII, 2) вычисляют P_1 и P_2 , а затем $P_1 + P_2 = P$.

Для бесконечно разбавленного раствора давление пара растворителя подсчитывают по уравнению

$$P_1 = P_1^\circ N_1 \quad (\text{VIII, 6})$$

* Если на кривой давления пара имеется экстремум за пределами $N_1 = 0,05 - 0,95$, то приводимые ниже уравнения должны быть заменены другими.

для растворенного вещества связь между давлением и растворимостью выражается уравнением

$$P_2 = KN_2 \quad (\text{VIII}, 7)$$

Если растворенное вещество нелетуче, обычно пользуются уравнением (VIII, 6) в форме

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = N_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{VIII}, 8)$$

В случае идеального раствора давление пара как растворителя, так и растворенного вещества (если оно летуче) вычисляется по уравнению (VIII, 6).

Примеры

1. Давление пара в системе спирт — дихлорэтан при $t = 50$ имеет следующие значения:

$N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, мм	101,2	133,0	146,5	151,9	156,4	161,6	169,5	181,3	200,4
$P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}$, мм	214,5	205,5	201,5	198,9	193,9	184,8	168,7	138,2	86,0

Давление пара чистого спирта и дихлорэтана соответственно равно 222 и 233,5 мм.

Найти $\alpha_2/2$ и $\alpha_3/3$ (по значениям производных на концах кривой давления пара) и вычислить при помощи уравнения (VIII, 2) парциальные и общие давления паров при указанных концентрациях.

О чем свидетельствуют результаты расчета?

Решение. По приведенным данным вычисляем общее давление:

$N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
P , мм	315,7	338,5	348,0	350,8	350,3	346,4	338,2	319,5	286,4

По значениям $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}$ и P строим график давление пара — состав (рис. 50). Затем к кривой $P = \varphi(N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ проводим касательные в точках $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0$ и $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1$. Наклон касательных AC и BD равен

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \right)_{N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=0} = \frac{360 - 233,5}{0,09} = 1405$$

и

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \right)_{N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=1} = \frac{340 - 222}{0,17} = 694$$

В соответствии с уравнением (VIII, 3)

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} = 2,303 [\lg (1 \cdot 405 + 233,5) - \lg 222] = 1,999$$

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} = 2,303 [\lg [222 - (-694)] - \lg 233,5] = 1,367$$

Решая эти уравнения, находим

$$\alpha_2 = 1,470$$

и

$$\alpha_3 = 3,792$$

Для $N_{C_2H_5OH} = 0,1$ в соответствии с уравнением (VIII, 2)

$$P_{C_2H_5OH} = 222 \cdot 0,1 \exp [0,735 \cdot 0,9^2 + 1,264 \cdot 0,9^3]$$

или

$$\lg P_{C_2H_5OH} = 1,34635 + 0,6586 = 2,0050$$

и

$$P_{C_2H_5OH} = 101,2 \text{ мм}$$

$$P_{C_2H_4Cl_2} = 233,5 \cdot 0,9 \exp [2,631 \cdot 0,1^2 - 1,264 \cdot 0,1^3]$$

или

$$\lg P_{C_2H_4Cl_2} = 2,32253 + 0,01088 = 2,33341 \quad \text{и} \quad P_{C_2H_4Cl_2} = 215,0 \text{ мм}$$

Подобным же образом вычисляем давление пара для других концентраций. Получаем следующие результаты:

$N_{C_2H_5OH}$. . .	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$P_{C_2H_5OH}$, мм .	101,2	135,8	147,3	152,0	156,2	162,4	171,7	184,8	201,5
$P_{C_2H_4Cl_2}$, мм .	215,5	205,3	200,2	196,8	192,4	183,2	164,8	131,6	78,2
P	316,7	341,1	347,5	348,8	348,6	345,6	336,5	316,4	279,7

Вычисленные значения $P_{C_2H_5OH}$, $P_{C_2H_4Cl_2}$ и P нанесены на график $P - N$ (точки на рис. 50; см. стр. 198).

Среднее расхождение с опытными данными составляет 1,3%.

Принимая во внимание неточность графического дифференцирования, усугубленную отсутствием экспериментальных точек вблизи $N_{C_2H_5OH} = 0$ и 1, результат расчета следует признать хорошим, а экспериментальные данные — достаточно надежными.

2. Показать, что для проверки надежности опытных данных по давлению пара над растворами могут служить кривые, связывающие логарифмы коэффициентов активности компонентов $\gamma_1 = a_1/N_1$, $\gamma_2 = a_2/N_2$ с составом раствора.

Решение. Так как в очень разбавленных растворах для растворенного вещества справедливо уравнение (VIII, 7), а для растворителя — уравнение (VIII, 6), то кривые в координатах $\lg \gamma_i = \varphi(N_i)$, где $\gamma_i = P_i/P_i^\circ$, должны иметь горизонтальные участки в области малых концентраций компонента и отвечать значению $\lg \gamma = 0$ при концентрациях, близких к единице.

3. При изучении равновесия жидкость — пар в системе сероуглерод — бензол при $t = 25$ были получены следующие данные:

$N_{C_6H_6} \cdot 100$	0	2,11	4,68	11,53	18,24	30,02
P_{CS_2} , мм	361,1	352,7	344,1	321,4	299,1	263,6
$P_{C_6H_6}$, мм	0	3,5	7,1	16,0	24,0	35,1
$N_{C_6H_6} \cdot 100$	49,86	63,02	76,63	87,14	94,19	100
P_{CS_2} , мм	197,4	156,6	102,5	60,2	27,9	0
$P_{C_6H_6}$, мм	53,7	63,5	75,3	83,8	89,5	94,9

Проверьте взаимное соответствие этих данных; для расчета воспользоваться результатами решения примера 2.

Решение. Вычисляем логарифмы коэффициентов активности

$$\gamma_{CS_2} = \frac{P_{CS_2}}{P_{CS_2}^{\circ} \cdot N_{CS_2}} \quad \text{и} \quad \gamma_{C_6H_6} = \frac{P_{C_6H_6}}{P_{C_6H_6}^{\circ} \cdot N_{C_6H_6}}$$

Найденные значения таковы:

$N_{C_6H_6} \cdot 100$	2,11	4,68	11,53	18,24	30,02
$\lg \gamma_{CS_2}$	-0,00066	-0,00013	0,00262	0,00565	0,01835
$\lg \gamma_{C_6H_6}$	0,24252	0,20374	0,16502	0,14192	0,09063
$N_{C_6H_6} \cdot 100$	49,86	63,02	76,63	87,14	94,19
$\lg \gamma_{CS_2}$	0,03754	0,06919	0,08443	0,11284	0,12379
$\lg \gamma_{C_6H_6}$	0,05495	0,02602	0,1512	0,00575	0,00055

Нанеся эти данные на график (рис. 51), убеждаемся в том, что они качественно удовлетворяют уравнению (VIII, 1). Для количественной проверки приведем уравнение (VIII, 1) к виду

$$d \ln \frac{a_1}{N_1} = - \frac{1 - N_1}{N_1} d \ln \frac{a_2}{N_2}$$

или

$$\frac{d \ln \gamma_1}{d N_1} = - \frac{1 - N_1}{N_1} \frac{d \ln \gamma_2}{d N_2}$$

или

$$\frac{\partial \lg \gamma_1 / \partial N_1}{\partial \lg \gamma_2 / \partial N_2} = - \frac{1 - N_1}{N_1}$$

Рассчитав правую и левую части этого уравнения, получим:

N_{CS_2}	0,25	0,50	0,75
$-\frac{1 - N_{CS_2}}{N_{CS_2}}$	-3,0	-1,0	-0,33
$\frac{\partial \lg \gamma_{CS_2} / \partial N_{CS_2}}{\partial \lg \gamma_{C_6H_6} / \partial N_{C_6H_6}}$	-3,74	-1,31	-0,48

Хотя данные последней строки не могут быть признаны надежными (сказывается неточность графического дифференцирования, разброс экспериментальных точек и небольшой размер

чертежа), расхождения между ними и данными предыдущей строки столь велики, что экспериментальные значения следует признать неточными.

4. 1) Исходя из уравнения (VIII, 1), показать, что для данного состава раствора углы, образуемые касательной к кривой парциального давления и секущей, соединяющей точку касания с началом координат, равны друг другу.

2) При помощи найденного уравнения проверить взаимное соответствие данных, полученных

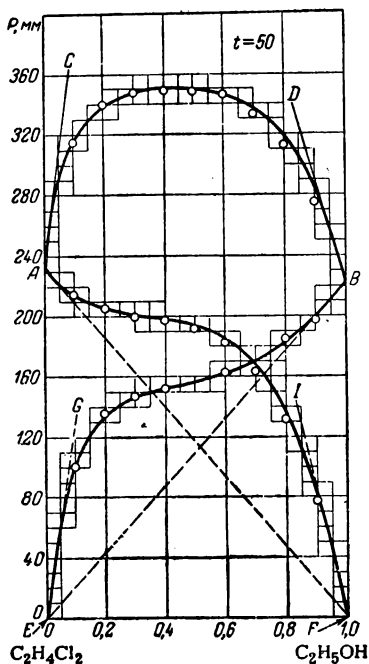


Рис. 50.

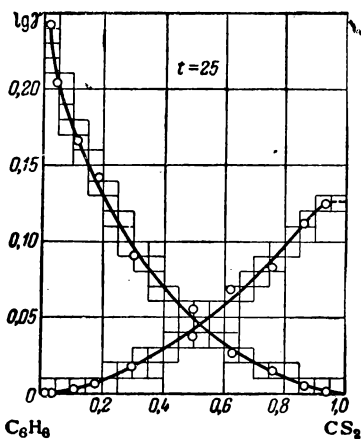


Рис. 51.

при изучении давления пара в системе этанол — вода при $t = 50$ (рис. 52).

Решение. 1. Перепишем уравнение (VIII, 1) следующим образом:

$$\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} = \frac{N_1 dN_2}{N_2 dN_1} \quad \text{или} \quad \frac{\partial P_2 / \partial N_2}{P_2 / N_2} = \frac{\partial P_1 / \partial N_1}{P_1 / N_1}$$

Из последнего уравнения вытекает сформулированное в условии примера правило, так как числители левой и правой частей равны наклонам соответствующих касательных, а знаменатели — наклонам соответствующих секущих.

2. Для проверки выбираем участки кривых, на которых находится большое число точек. Проводим касательные и секущие к кривым при $N_{C_2H_5OH} = 0,30$.

Тогда для воды отношение наклона касательной GH к наклону секущей DB будет равно

$$\frac{3}{0,40} : \frac{79}{0,70} = 0,062$$

для спирта отношение наклона касательной EF к наклону секущей CA будет равно

$$\frac{30}{0,33} : \frac{112}{0,30} = 0,244$$

Столь значительное расхождение свидетельствует о невысокой точности экспериментальных данных в этой области концентраций, так как погрешность графического дифференцирования невелика, а объяснить несовпадение несоответствием газовой смеси закону Дальтона (вследствие ее неидеальности или ассоциации компонентов в парах) невозможно.

5. При $t = 40$ давление пара дихлорэтана и бензола равно соответственно 155,0 и 182,5 мм.

1) Построить график зависимости общего и парциальных давлений пара от состава, считая раствор идеальным. Какие выводы можно сделать из результатов решения, если экспериментальные данные таковы:

$N_{C_6H_6} \cdot 100$	7,5	13,0	18,6	25,7	34,5
$P_{C_2H_4Cl_2}$, мм	142,3	134,3	124,8	113,0	101,6
$P_{C_6H_6}$, мм	13,2	21,9	33,2	48,6	62,4
$N_{C_6H_6} \cdot 100$	46,2	56,0	64,0	69,5	74,5
$P_{C_2H_4Cl_2}$, мм	85,0	70,0	58,0	49,8	41,5
$P_{C_6H_6}$, мм	83,5	101,0	114,5	124,7	135,0
$N_{C_6H_6} \cdot 100$	79,2	84,8	87,5	92,5	94,5
$P_{C_2H_4Cl_2}$, мм	32,2	24,0	18,5	12,5	9,35
$P_{C_6H_6}$, мм	145,0	154,2	160,5	167,2	171,5

2) Найти: а) состав смеси, которая будет кипеть при $P = 170$ мм; б) под каким давлением закипит смесь, содержащая 40 мол. % бензола.

Решение 1. Так как в идеальном растворе парциальные давления в соответствии с уравнением (VIII, 6) пропорциональны концентрациям, то откладывая на ординате $P_{C_2H_4Cl_2}$ и $P_{C_6H_6}$ и проводя прямые, соединяющие верхние точки, строим линию общего давления пара. Нанеся на график приведенные в условии данные, убеждаемся в том, что в пределах ошибок опыта раствор можно считать идеальным (рис. 53).

2. По графику находим: а) 54% C_6H_6 ; б) 167 мм.

6. Для системы, рассмотренной в примере 1, построить график давление — состав (жидкости и пара).

Решение. Так как по закону Дальтона для i -го компонента смеси

$$N_i^r = \frac{P_i}{P_{\text{общ}}}$$

то, например, в равновесном растворе, в котором

$$N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{ж}} = 0,50$$

$$N_{\text{C}_6\text{H}_6}^r = \frac{156,4}{350,3} = 0,447.$$

Подобным образом можно найти состав пара для других составов жидкости. По найденным значениям $N_{\text{C}_6\text{H}_6}^r$ строим кривую пара (пунктирная линия на рис. 54).

7. При помощи графиков, построенных при решении примеров 1 и 6, определить:

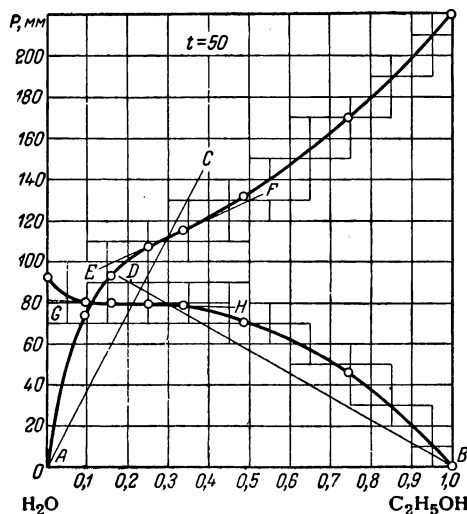


Рис. 52.

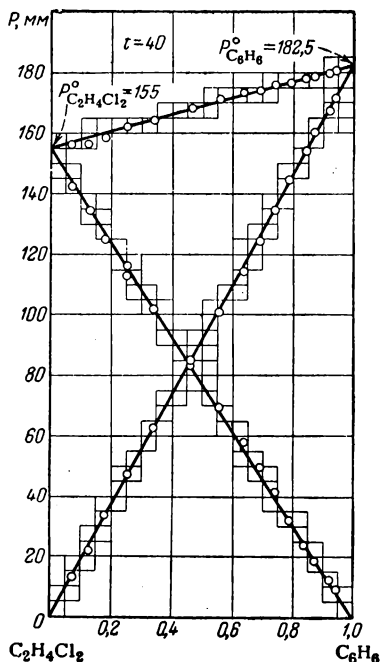


Рис. 53.

1) до какой примерно концентрации можно считать, что для компонентов раствора справедливы уравнения (VIII, 6) и (VIII, 7)?

2) при каком давлении начнется конденсация смеси, в которой $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,3$ и которая находится под давлением 220 мм? Каков состав первой капли конденсата?

3) до какого давления следует сжать пар состава, указанного в условии 2, чтобы половина его сконденсировалась?

4) каким компонентом обогатится неразгонная (azeотропная) смесь, перегоняемая при $t > 50$, если согласно *правилу Вревского* при повышении температуры такая смесь обогащается компонентом, который обладает большей теплотой парообразования.

Решение. 1. Проведя линии (см. рис. 50), отвечающие уравнениям (VIII, 6) (прямые BE и AF) и (VIII, 7) (прямые EG и FI), находим, что раствор спирта в дихлорэтane можно считать бесконечно разбавленным примерно до $N_{C_2H_5OH} = 0,04$; раствор же дихлорэтана в спирте можно считать бесконечно разбавленным примерно до $N_{C_2H_4Cl_2} = 0,08$.

Из рис. 50 видно, что для областей концентраций, где вещество, находящееся в избытке (растворитель), описывается уравнением (VIII, 6), для вещества, находящегося в меньшем количестве (растворенное вещество), справедливо уравнение (VIII, 7). Рис. 50 иллюстрирует также следующий факт: если в уравнении (VIII, 6) константа пропорциональности имеет физический смысл давления пара чистого растворителя, то константа пропорциональности в уравнении (VIII, 7) не имеет физического смысла давления пара чистого растворенного вещества.

2. Проведя (см. рис. 54) из точки с координатами $N_{C_2H_4Cl_2} = 0,7$ и $P = 220$ мм (точка K) вертикальную прямую, находим, что конденсация начнется при $P \approx 310$ мм (точка a).

В первой капле конденсата $N_{C_2H_4Cl_2} = 0,92$ (точка c).

3. При помощи правила рычага находим, что $P \approx 340$ мм (точка b).

4. Так как в условии примера теплоты парообразования не даны, для ответа на поставленный вопрос обращаемся к рис. 50; из него следует, что при $t = 50$ дихлорэтан является более летучим компонентом, чем спирт; поэтому температура кипения спирта выше температуры кипения дихлорэтана. Из этого, в свою очередь, следует, что и теплота парообразования спирта выше теплоты парообразования дихлорэтана [см. уравнение (V, 4)]. Таким образом, точка K при повышении температуры должна смещаться вверх и вправо, что подтверждается экспериментальными данными; однако очевидно, что азеотропная смесь будет лишь незначительно обогащаться спиртом.

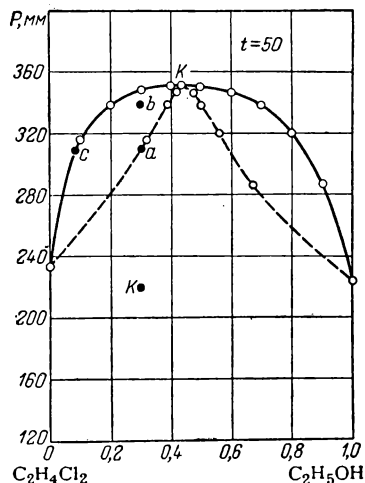


Рис. 54.

Задачи

1. По значениям давления пара в системе метилаль $[\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2]$ — хлороформ при $t = 35,0$ были найдены коэффициенты уравнения (VIII, 2):

$$\frac{\alpha_2}{2} = -0,8471 \quad \text{и} \quad \frac{\alpha_3}{3} = -0,1361$$

Расчет производили по уравнению (VIII, 4), в котором $N_1 = 0,95$ и $N'_1 = 0,05$.

Определить точность расчета при помощи указанных коэффициентов для $N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 0,1882$ и $N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 0,3588$, если по опытным данным парциальные давления компонентов над раствором равны соответственно 287,7 и 307,3 мм. Давление пара чистого метиляля и хлороформа принять соответственно равными 585,0 и 296,4 мм.

2. При $t = 35,1$ давление пара над смесью ацетона и метиляля имеет следующие значения:

$N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}$	0	0,05	0,95	1,0
P , мм	346,6	368,2	584,6	591,4

1. Рассчитать при помощи уравнения (VIII, 5) $P_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}$, $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ и P при $N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 0,1 \div 0,9$ (через 0,1).

2. Построить график в координатах давление пара — состав.

3. Оценить точность расчета, если контрольные опыты дали следующий результат:

$$P_{N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}=0,4506} = 489,5$$

и

$$P_{N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}=0,6394} = 530,0 \text{ мм}$$

3. При $t = 15$ давления насыщенного пара жидкого хлористого этила и жидкого диэтилового эфира равны соответственно 837 и 362 мм, а давления пара растворов, в которых $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 0,196$ и 0,920, равны 512 и 822 мм.

Можно ли считать, что этот раствор при указанных концентрациях обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора, если точный расчет дает $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 772$ (при $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 0,92$) и $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5} = 303$ мм (при $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 0,196$)?

4. Показать при помощи уравнения (VIII, 1), что в тех случаях, когда зависимость давления пара данного компонента от состава является линейной, линия для второго компонента также будет прямой (в том же интервале составов).

5. Показать при помощи уравнения (VIII, 1), что изотерма общего давления не может иметь точек перегиба.

6. Найти давление пара над раствором, содержащим 20 вес. % *o*-ксилола, 30 вес. % *m*-ксилола и 50 вес. % *n*-ксилола, если рас-

твор находится при $t = 80$ и его можно считать идеальным. Давление пара чистых веществ принять равным соответственно 108,9; 115,7 и 142,6 мм.

7. На основании результата решения задачи 6 найти состав пара над смесью ксилолов при $t = 80$.

8. Для системы, рассмотренной в примере 5, построить график давление — состав (для жидкости и пара) и определить, при каком давлении начнет кипеть эквимольная смесь дихлорэтана и бензола.

Каков состав первого пузырька пара?

9. Описать для смесей (рис. 54), в которых $N_{C_2H_5OH} = 0,1$ и $0,9$ ($P = 340$ мм), процессы:

- 1) однократного испарения (простой перегонки);
- 2) дифференциальной перегонки;
- 3) ректификации.

2. ОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИЕСЯ И НЕСМЕШИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКОСТИ

Для приближенного определения давления пара ограниченно смешивающихся жидкостей можно воспользоваться уравнениями (VIII, 6) и (VIII, 7), считая, что вещество, находящееся в избытке, описывается первым из них, а давление пара (общее и парциальное) над сопряженными растворами, в соответствии с *правилом Коновалова*, одинаково. Результаты расчета по указанным уравнениям будут тем точнее, чем меньше взаимная растворимость жидкостей.

В предельном случае — несмешивающиеся жидкости — давление пара над системой при данной температуре не зависит от соотношения между жидкостями и равно сумме давлений чистых компонентов. Поэтому температура кипения смеси оказывается ниже температуры кипения наиболее летучего компонента; на этом основана перегонка с водяным паром.

Примеры

1. В соответствии с уравнением (VIII, 7) концентрация растворенного вещества, находящегося в двух сопряженных растворах, при условии незначительной взаимной растворимости может быть приближенно вычислена:

для раствора (I), богатого первым компонентом, — по уравнению

$$(N_2)_I = \frac{P_2}{K_2}$$

и для раствора (II), богатого вторым компонентом,— по уравнению

$$(N_1)_{II} = \frac{P_1}{K_1}$$

1) показать, что

$$K_1 = P_1^\circ \frac{(N_1)_I}{(N_1)_{II}} \quad \text{и} \quad K_2 = P_2^\circ \frac{(N_2)_{II}}{(N_2)_I}$$

2) вывести уравнение для расчета состава равновесной смеси считая, что для паров справедлив закон Дальтона.

Решение. 1. Так как для сопряженных растворов, в соответствии с правилом Коновалова, парциальные давления обоих компонентов одинаковы, на основании уравнений (VIII, 6) и (VIII, 7):

$$P_1 = K_1 (N_1)_{II} = P_1^\circ (N_1)_I \quad \text{или} \quad K_1 = P_1^\circ \frac{(N_1)_I}{(N_1)_{II}} \quad (\text{а})$$

Аналогично

$$P_2 = K_2 (N_2)_I = P_2^\circ (N_2)_{II} \quad \text{или} \quad K_2 = P_2^\circ \frac{(N_2)_{II}}{(N_2)_I} \quad (\text{б})$$

2. В соответствии с уравнениями (VIII, 6) и (VIII, 7) для растворов, богатых первым и вторым компонентами, получаем

$$P = P_1 + P_2 = P_1^\circ (N_1)_I + K_2 (N_2)_I = P_1^\circ (N_1)_I + K_2 [1 - (N_1)_I]$$

или

$$(N_1)_I = \frac{P - K_2}{P_1^\circ - K_2}$$

и

$$(N_1)_I = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^\circ (N_1)_I}{P_1^\circ (N_1)_I + K_2 [1 - (N_1)_I]} = \frac{P_1^\circ}{P} \frac{P - K_2}{P_1^\circ - K_2} \quad (\text{в})$$

аналогично получаем

$$P = P_1 + P_2 = P_2^\circ (N_2)_{II} + K_1 (N_1)_{II} = P_2^\circ [1 - (N_1)_{II}] + K_1 (N_1)_{II}$$

или

$$(N_1)_{II} = \frac{P - P_2^\circ}{K_1 - P_2^\circ}$$

и

$$(N_1)_{II} = \frac{P_1}{P} = \frac{K_1 (N_1)_{II}}{K_1 (N_1)_{II} + P_2^\circ [1 - (N_1)_{II}]} = \frac{K_1}{P} \frac{P - P_2^\circ}{K_1 - P_2^\circ} \quad (\text{г})$$

2. Найти максимальное давление пара при $t = 100$ над смесью анилина и воды, если при $t = 100$ растворимость воды в анилине равна 10,3 вес. %, анилина в воде 7,18 вес. %, а давление паров чистого анилина и воды равно соответственно 45,7 и 760 мм. Для расчета воспользоваться результатом решения примера 1.

Решение. Вычисляем мольные доли анилина в сопряженных растворах:

в растворе, богатом водой:

$$\frac{7,18/93,12}{7,18/93,12 + 92,82/18,02} = 0,0148$$

в растворе, богатом анилином:

$$\frac{89,7/93,12}{89,7/93,12 + 10,3/18,02} = 0,6276$$

По уравнениям (б) и (а), найденным при решении предыдущего примера, находим

$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = 45,7 \frac{0,6276}{0,0148} = 1\,940$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \frac{0,9852}{0,3724} = 2\,010.$$

Принимая, что для раствора анилина в воде давление пара анилина можно подсчитать по уравнению (VIII, 7), а давление пара воды — по уравнению (VIII, 6), вычисляем общее давление пара:

$$\begin{aligned} P &= 1940 \cdot 0,0148 + 760 \cdot 0,9852 = \\ &= 28,7 + 748,7 = 777,4 \text{ мм} \end{aligned}$$

Давление пара над сопряженными растворами, которое в соответствии с правилом Коновалова также должно быть равно 777,4 мм, оказывается равным

$$\begin{aligned} P &= 2\,010 \cdot 0,3724 + 45,7 \cdot 0,6276 = \\ &= 748,5 + 28,7 = 777,2 \text{ мм} \end{aligned}$$

что подтверждает правильность результатов вычисления.

3. Осуществить расчет примера 2 графическим путем, построив диаграмму давление пара — состав жидкости. Ради упрощения ввести следующие обозначения (индексы): H_2O — 1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — 2, насыщенный раствор анилина в воде — $n-2$ и насыщенный раствор воды в анилине — $n-1$.

Решение. Откладываем по оси ординат $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 760$ и $P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}^0 = 45,7$ (рис. 55, точки A и B). Соединив их соответственно с

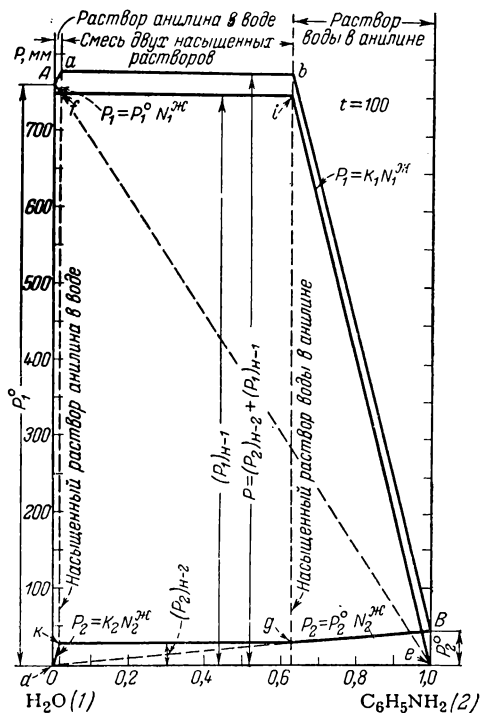


Рис. 55.

точками e и d и проведя вертикальные линии, соответствующие концентрациям насыщенных растворов, находим точки, отвечающие парциальным давлениям воды и анилина над сопряженными растворами (точки f и g). Вдоль линий Af и Bg парциальные давления воды и анилина убывают до пределов взаимной растворимости этих жидкостей. В насыщенном растворе анилина в воде (точка f) парциальное давление воды равно 750 мм; в насыщенном растворе воды в анилине (точка g) парциальное давление анилина равно примерно 28 мм. Так как парциальные давления компонентов над сопряженными растворами равны, то парциальное давление анилина над его раствором будет равно 28 мм, а парциальное давление воды над ее раствором в анилине — 750 мм. Поэтому из точек g и f проводим горизонтальные линии до пересечения с вертикальными линиями, отвечающими концентрации насыщенных растворов, и получаем точки i и k . Следовательно, линии $Afie$ и $dkgB$ изображают соответственно парциальные давления воды и анилина.

Общему давлению отвечает линия $AabB$; над смесью насыщенных растворов оно равно

$$750 + 28 = 778 \text{ мм}$$

4. На основании данных, приведенных в условии примера 2, построить диаграмму давление пара — состав (жидкости и пара) для системы анилин — вода при $t = 100$. Для расчета воспользоваться уравнениями (в) и (г), выведенными при решении примера 1, и результатов решения примера 2.

Решение. Указанные уравнения в данном случае примут вид

$$(N_{C_6H_5NH_2}^r)_{II} = \frac{P_{C_6H_5NH_2}^\circ \cdot (N_{C_6H_5NH_2})_{II}}{P_{C_6H_5NH_2}^\circ (N_{C_6H_5NH_2})_{II} + K_{H_2O} [1 - (N_{C_6H_5NH_2})_{II}]}$$

$$(N_{C_6H_5NH_2}^r)_I = \frac{K_{C_6H_5NH_2} (N_{C_6H_5NH_2})_I}{K_{C_6H_5NH_2} (N_{C_6H_5NH_2})_I + P_{H_2O}^\circ [1 - (N_{C_6H_5NH_2})_I]}.$$

Результаты расчета сводим в табл. 13

Таблица 13

Раствор, обогащенный водой		Раствор, обогащенный анилином	
$N_{C_6H_5NH_2}$	$N_{C_6H_5NH_2}^r$	$N_{C_6H_5NH_2}$	$N_{C_6H_5NH_2}^r$
0,001	0,00255	0,6276	0,0369
0,005	0,0127	0,650	0,0405
0,010	0,0251	0,700	0,05038
0,0148	0,0369	0,800	0,08336
		0,900	0,1699
		0,950	0,3017
		0,990	0,6929

По табличным данным строим диаграмму $P-N$ (рис. 56; участок Aac для наглядности изображен в увеличенном масштабе).

5. Для очистки от нелетучих примесей толуол перегоняется с водяным паром при $P = 745$ мм. При какой температуре будет происходить перегонка? Для расчета воспользоваться следующими данными:

t	60	70	80	90	100
P_{H_2O} , кгс/см ² . . .	0,2031	0,3177	0,4829	0,7149	1,0332
$P_{C_6H_5CH_3}$, мм	139,5	202,4	289,7	404,6	557,2

Решение. Пересчитав P_{H_2O} в мм, строим линии $P_{H_2O} = \varphi(t)$, $P_{C_6H_5CH_3} = \varphi(t)$ и $P_{общ} = \varphi(t)$ (рис. 57). По графику находим, что

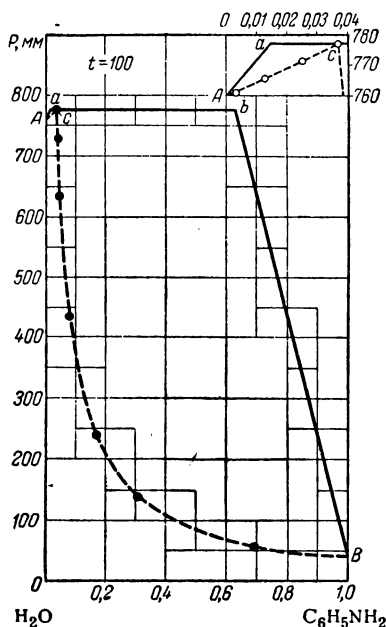


Рис. 56.

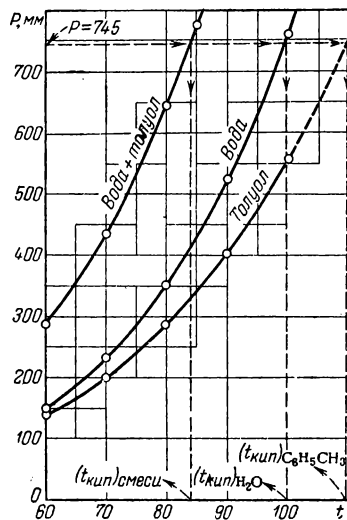


Рис. 57.

температура кипения смеси при $P = 745$ мм будет равна примерно 84°C .

6. Показать, что в том случае, когда перегоняются две несмешивающиеся жидкости и для паров справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона, выполняется равенство

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{P_2^\circ \cdot M_2}{P_1^\circ \cdot M_1}$$

где g_2 и g_1 — весовые количества компонентов в парах,

Какие выводы следуют из этого уравнения?

Решение. Так как

$$P_1^{\circ}V = n_1RT \quad \text{и} \quad P_2^{\circ}V = n_2RT$$

то

$$\frac{P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{или} \quad \frac{P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} = \frac{g_1/M_1}{g_2/M_2}$$

Из этого уравнения следует, что даже если $P_2^{\circ} \ll P_1^{\circ}$, то содержание второго компонента в дистилляте все же может быть большим при условии, что $M_2 \gg M_1$ (отсюда — целесообразность применения перегонки с водяным паром).

7. Определить расход пара на перегонку 1 кг толуола при $P = 745$ мм. Расчет произвести при помощи уравнения, выведенного в примере 6 по данным представленным на рис. 57.

Решение. По рис. 57 находим, что при $t = 84$ давление паров толуола равно примерно 330, а воды — 415 мм. Поэтому в соответствии с указанным уравнением

$$\frac{g_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}}{g_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{330 \cdot 92,13}{415 \cdot 18,02} = 4,07$$

т. е. на перегонку 1 кг толуола расходуется около 0,25 кг пара. Найденный состав конденсата (1 : 4) не зависит от состава жидкости и будет постоянным до тех пор, пока в жидкой фазе будут оба вещества, т. е. пока не отгонится весь толуол.

8. При $P = 745$ мм толуол перегоняется с водяным паром при $t = 84$ (см. пример 5).

Найти расход пара на перегонку 100 кг толуола и количество пара, конденсирующегося в кубе, если перегонка осуществляется в непрерывно действующем кубе, куда толуол поступает при $t = 20$, а теплота, необходимая для перегонки, сообщается за счет охлаждения водяного пара и частичной его конденсации. Пар поступает под давлением 0,31 кгс/см² (по манометру) и проходит по трубкам с мелкими отверстиями, уложенным в кубе. При расчете потерями теплоты пренебречь. Теплота парообразования толуола при $t = 84$ равна примерно 100 ккал/кг, а его теплоемкость в интервале 20—84°C может быть принята равной 0,41 ккал/(кг·град). Давление паров чистого толуола и воды при $t = 84$ соответственно равно 330 и 415 мм (см. рис. 57).

Энтальпии водяного пара, необходимые для расчета, взять из таблиц Вукаловича.

Решение. Расход теплоты на перегонку (ΔH_1) складывается из теплоты, затраченной на нагревание толуола до температуры кипения, и теплоты парообразования толуола, т. е.

$$\Delta H_1 = 100 \cdot (\bar{C}_P)_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} (84 - 20) + 100 \cdot (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$$

где $(\bar{C}_P)_{C_6H_5CH_3}$ — средняя удельная теплоемкость толуола в интервале 20 — 84 °C;
 $(\Delta H_{\text{пар}})_{C_6H_5CH_3}$ — теплота парообразования толуола, ккал/кг.

Подставляя в это уравнение приведенные в условии примера данные, получаем

$$\Delta H_1 = 100 \cdot 0,41 \cdot 64 + 100 \cdot 100 = 12\,624 \text{ ккал/кг}$$

Источниками теплоты служат конденсирующийся водяной пар и неконденсирующийся водяной пар, переходящий в приемник дистиллята.

1 кг неконденсирующегося пара отдает теплоту

$$\Delta H'_2 = (H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^r)_{357,2} = 641,2 - 632,8 = 8,4 \text{ ккал}$$

1 кг конденсирующегося водяного пара отдает теплоту

$$\Delta H''_2 = (H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^{\text{ж}})_{357,2} = 641,2 - 84 = 557,2 \text{ ккал}$$

где $(H_{H_2O}^r)_{379,7}$ — энтальпия насыщенного водяного пара при давлении 1,3 атм $(1 + 0,31 \cdot 735/760)$; $(H_{H_2O}^r)_{357,2}$ и $(H_{H_2O}^{\text{ж}})_{357,2}$ — энтальпия насыщенного пара и воды при температуре перегонки.

Так как на перегонку 1 кг толуола расходуется

$$\frac{415 \cdot 18,02}{330 \cdot 92,13} = 0,246 \text{ кг водяного пара}$$

то в дистиллят перейдет

$$100 \cdot 0,246 = 24,6 \text{ кг воды}$$

Поэтому уравнение теплового баланса примет вид

$$\Delta H = 24,6 [(H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^r)_{357,2}] + x [(H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^{\text{ж}})_{357,2}]$$

где x — количество пара, конденсирующегося в кубе или в соответствии с ранее найденными величинами

$$12\,624 = 24,6 \cdot 8,4 + x \cdot 557,2$$

откуда

$$x = \frac{12417,4}{557,2} = 22,3 \text{ кг}$$

Общий расход пара равен

$$24,6 + 22,3 = 46,9 \text{ кг}$$

Задачи

1. При $t = 67,8$ давление водяного пара равно 212 мм, а давление пара фурфурола ($C_5H_4O_2$) — 20 мм.

Определить давление пара над системой, содержащей 50% фурфурола, если его растворимость в воде при указанной температуре равна 12,1 вес.%, а растворимость воды в фурфуроле — примерно 9,2 вес. %.

2. На основании результатов решения задачи 1 определить при $t = 67,8$ давление пара над растворами, содержащими: 1) 40 вес. % фурфурола и 2) 5 вес. % воды.

3. Ответить на вопросы, поставленные в задачах 1 и 2, при помощи диаграммы давление пара — состав смеси.

4. Температуры кипения *м*-ксилола при различных давлениях выражаются следующими данными:

P , мм	55,0	110,8	155,5	202,5	305,0
t	62,6	77,7	86,0	93,9	104,9

Давления насыщенного водяного пара:

t	34,1	41,6	51,6	66,5	83,0	100
P , мм	40	60	100	200	400	760

1. При какой температуре будет перегоняться смесь воды с *м*-ксилолом, если в аппарате поддерживается давление 400 мм?

2. На сколько градусов надо понизить температуру, чтобы перегонку можно было вести под уменьшенным вдвое давлением?

5. Найти по результатам решения задачи 4 содержание *м*-ксилола (в вес. %) в дистилляте при перегонке его с водяным паром при $P = 400$ мм.

6. Фенол очищают от примесей путем перегонки с перегретым водяным паром при $t = 139$ и $P = 750$ мм.

1. Чему равен расход пара при перегонке 100 кг фенола, если при $t = 139$ давление паров фенола равно 200 мм; степень насыщения смеси парами фенола принять равной 0,7?

2. Во сколько раз снизится расход пара, если в системе будет остаточное давление 200 мм?

7. Определить расход водяного пара в условиях предыдущей задачи, если пары выходят из перегонного куба охлажденными до $121,4^\circ\text{C}$, при этой температуре давление паров фенола равно 100 мм.

Объяснить полученный результат.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

1. РАСЧЕТ K И ΔG° ПО РАВНОВЕСНЫМ ДАННЫМ

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением *изобары Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{IX, 1})$$

Если считать стандартный тепловой эффект реакции ΔH° постоянным ($\Delta C_P = 0$), то после интегрирования получим

$$\lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{4,575T} + \text{const} = \frac{A}{T} + B, \quad (\text{IX, 2})$$

откуда в соответствии с уравнением

$$\Delta G^\circ = -4,575 T \lg K \quad (\text{IX, 3})$$

получим

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + \text{const}' \cdot T \quad (\text{IX, 4})$$

В тех случаях, когда известны только значения ΔH_{298}° и ΔG_{298}° , для ориентировочных расчетов служит уравнение

$$\lg K = 0,000733 (\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ) - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,575T} \quad (\text{IX, 5})$$

Для приближенных вычислений можно воспользоваться также линейными уравнениями $\Delta G^\circ = \varphi(T)$, предложенными для некоторых гомологических рядов, или же применить расчет, основанный на аддитивности ΔG° для различных связей.

При точных расчетах в широком интервале температур следует учесть зависимость ΔH° от T [см. уравнение (II, 24), стр. 48]; тогда получим

$$\lg K = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,575T} + \frac{\Delta a}{1,987} \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \frac{\Delta c}{27,45} T^2 + \frac{\Delta c'}{9,150} T^{-2} + I' \quad (\text{IX, 6})$$

или в соответствии с уравнением (IX, 3)

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-1} + I T \quad (\text{IX, 7})$$

причем так же, как и в уравнении (II, 24), величина Δc относится к тем веществам, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 8), а $\Delta c'$ — к веществам, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 9). Для вычислений необходимо знать зависимость

C_p от T для всех реагентов, хотя бы одно значение ΔH° (чтобы найти ΔH_0°) * и одно значение K или ΔG° (чтобы найти I или I').

Если известны теплоемкости реагентов и ряд значений K при различных температурах, то можно воспользоваться уравнением

$$\Sigma = -4,575 \lg K + 2,303 \Delta a \lg T + \frac{1}{2} \Delta b T + \\ + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + I, \quad (\text{IX}, 8)$$

получающимся в результате преобразования уравнения (IX, 6) и позволяющим по графику $\Sigma = \varphi(T^{-1})$ определить одновременно ΔH_0° и I .

Если изучаемая реакция проводится в гальваническом элементе, то для расчета ΔG° служит уравнение

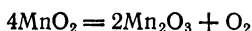
$$\Delta G^\circ = -23\,062 n E = \Delta H^\circ - 23\,062 n T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{IX}, 9)$$

которое получается сочетанием уравнений (III, 24а) и (III, 25а).

Зависимости $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ и $K = \varphi(T)$ можно определить и комбинированием уравнений реакций, для которых известны соответствующие величины.

Примеры

1. При изучении диссоциации двуокиси марганца



получили при $T = 836$

$$P_{\text{O}_2} = 569,0 \text{ мм}$$

и при $T = 791$

$$P_{\text{O}_2} = 194,0 \text{ мм}$$

1. Найти аналитическим методом уравнение (IX, 2).

2. Определить ΔH° и значение

$$\Delta C_p = 2(C_p)_{\text{Mn}_2\text{O}_3} + (C_p)_{\text{O}_2} - 4(C_p)_{\text{MnO}_2}$$

* Совокупность этих величин вводится в расчет проще всего, если для данной реакции известна зависимость $\Delta H^\circ = \varphi(T)$, т. е. уравнение (II, 24). В этом случае, как и в других, ΔH° может быть найдена и по табличным данным при помощи уравнения

$$\Delta H_T^\circ = \Sigma [(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{\text{прод}} - \Sigma [(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{\text{исх}}$$

где ΔH_0° — гипотетический стандартный тепловой эффект образования для данного реагента при $T = 0$; $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ — его стандартная энтальпия при температуре T [см. уравнение (II, 10)].

в интервале от 298 до 836 °K, считая ее постоянной, если

$$\Delta H_{298}^\circ = 36\,200$$

3. Вычислить P_{818} и P_{848} и сравнить их с экспериментальными значениями, соответственно равными 380,0 и 747,5 мм.

Решение. 1. В данном случае

$$K = K_P = P_{O_2}$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IX, 2)

$$\lg 569,0 = \frac{A}{836} + B \quad \text{и} \quad \lg 194,9 = \frac{A}{791} + B$$

Совместным решением двух уравнений находим

$$A = -6\,867 \quad \text{и} \quad B = 10,969$$

Следовательно,

$$\lg K_P = \lg P_{O_2} = \frac{-6\,867}{T} + 10,969$$

2. В соответствии с уравнением (IX, 2)

$$\frac{-\Delta H^\circ}{4,575} = -6\,867$$

откуда

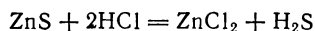
$$\Delta H^\circ = +4,575 \cdot 6\,867 = 31\,420$$

и

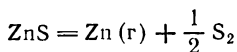
$$\Delta C_P \approx \frac{31\,420 - 36\,200}{836 - 298} = -8,88$$

3. По выведенному уравнению $\lg P_{O_2} = \varphi(T)$ находим $P_{818} = 375,0$ мм и $P_{848} = 749,9$ мм, что отличается от опытных значений соответственно на 1,3 и 0,3%.

2. На основании изучения равновесия



и сочетания полученных констант равновесия с константами диссоциации хлористого цинка, хлористого водорода и сероводорода были найдены константы диссоциации сернистого цинка:



T	565	635	1000
$\lg K_P$	-25,287	-21,310	-12,526

В другой работе было исследовано восстановление сернистого цинка водородом и на основании этих данных получено:

T	1173	1273	1373
$\lg K_P$	-6,552	-5,958	-5,377

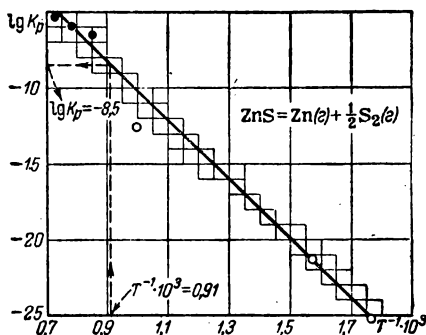
1. Проверить, согласуются ли данные этих исследований между собой.

2. Рассчитать K_P при $T = 1100$.

Решение. 1. Из приведенных в условии данных получаем:

$\frac{1}{T} \cdot 10^3$. . .	1,770	1,575	1,000	0,8525	0,7855	0,7283
$\lg K_P$. . .	-25,287	-21,310	-12,526	-6,552	-5,958	-5,377

Затем строим график $\lg K_P = \varphi(1/T)$ (рис. 58). Все точки, кроме одной, удовлетворительно ложатся на прямую. Точка при $T = 1000$ выпадает; это объясняется, по-видимому, тем, что давление пара хлористого цинка, которое при $T = 1000$ становится значительным, не было учтено.



2. Интерполяцией по графику находим, что при $T = 1100$ ($1/T = 0,910 \cdot 10^{-3}$)

$$\lg K_P \approx -8,5 \quad \text{и} \quad K_P \approx 3,2 \cdot 10^{-9}$$

Рис. 58.

3. При исследовании термической диссоциации суль-

фида серебра были получены следующие данные:

T	831	875	880	931	979
K_P	0,288	0,271	0,275	0,262	0,259
T	981	1033	1107	1136	1196
K_P	0,253	0,237	0,228	0,213	0,201

Вывести, пользуясь методом средних значений, уравнение (IX, 4) и оценить точность найденного уравнения.

Решение. Вычисляем по уравнению (IX, 3) значения ΔG° :

T	831	875	880	931	979
ΔG°	2056	2270	2257	2477	2628
T	981	1033	1107	1136	1196
ΔG°	2679	2955	3252	3490	3813

Суммируя по пяти значения ΔG° и T , составляем два уравнения.

$$11\,688 = 5A + B \cdot 4\,496$$

$$16\,189 = 5A + B \cdot 5\,453$$

из которых находим

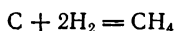
$$B = 4,703 \quad A = -1\,892$$

Следовательно,

$$\Delta G^\circ = -1\,892 + 4,703T$$

Средняя ошибка расчета по найденному уравнению равна 1,6%.

4. В результате расчета равновесия реакции



предложены следующие значения константы равновесия:

при $t = 700$

$$K_p = 0,195$$

при $t = 750$

$$K_p = 0,1175$$

Найти тепловой эффект реакции и сравнить с наиболее точным значением $\Delta H_{1000}^\circ = -21\,430$.

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 2).

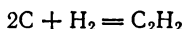
$$\lg \frac{0,1175}{0,195} = \frac{\Delta H^\circ}{4,575} \left(\frac{1}{973,2} - \frac{1}{1023,2} \right)$$

откуда

$$\Delta H^\circ = \frac{[(-0,92996) - (-0,70997)] \cdot 4,575 \cdot 973,2 \cdot 1023,2}{50} = -20\,040$$

что отличается от наиболее точного значения на 1390 кал, т. е. на 6,5%.

5. Для реакции



$\Delta H_{700}^\circ = 53,787$, причем тепловой эффект с температурой изменяется примерно линейно ($\sim -1,57$ кал/град); $\lg(K_p)_{700} = -13,8925$.

1. Вычислить при помощи уравнения (IX, 2) $\lg(K_p)_{1500}$; принять, что в тех случаях, когда зависимость теплового эффекта от температуры линейна, значению ΔH° в указанном уравнении соответствует температура

$$T = T_1 T_2 \frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2 - T_1}$$

Определить погрешность расчета; справочная величина $\lg(K_p)_{1500} = -5,0134$.

2. Значение, полученное при расчете, сопоставить с вычисленным непосредственно по уравнению (IX, 2).

Решение. 1. Рассчитываем температуру, при которой надо определить тепловой эффект:

$$T = 700 \cdot 1\,500 \cdot 2,303 \frac{\lg(1\,500/700)}{1\,500 - 700} = 1\,000$$

В соответствии с приведенными в условии данными

$$\Delta H_{1000}^\circ = 53\,787 + 300(-1,57) = 53\,316$$

По уравнению (IX, 2)

$$\lg(K_p)_{1500} - (-13,8925) = \frac{53\,316}{4,575} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{1\,500} \right)$$

откуда

$$\lg (K_P)_{1500} = -13,8925 + 8,8792 = -5,0133$$

что отвечает ничтожно малой погрешности значения ΔG_{1500}° ($-4,575 \cdot 1500 \cdot 0,0001 = -0,7$ кал).

2. Найдем ΔH° по уравнению (IX, 2):

$$-5,0134 - (-13,8925) = \frac{\Delta H^\circ}{4,575} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{1500} \right)$$

откуда

$$\Delta H^\circ = \frac{8,8791 \cdot 4,575 \cdot 700 \cdot 1500}{800} = 53\,315$$

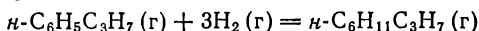
Будем считать, что этому значению ΔH° соответствует

$$T = \frac{700 + 1500}{2} = 1109$$

Так как точная величина $\Delta H_{1100}^\circ = 53\,151$, то разница составит 164 кал.

6. Стандартные теплоты образования газообразных пропилбензола и пропилциклогексана соответственно равны 1870 и $-46\,220$ кал/моль, а стандартные изобарные потенциалы соответственно равны 32 810 и 11 330 кал/моль.

Найти $\lg K_P$ реакции гидрирования



при $t = 287$.

Результат сопоставить с опытным значением, равным $-0,955$.

Решение. Для рассмотренной реакции

$$\Delta H_{298}^\circ = -46\,220 - 1\,870 = -48\,090$$

и

$$\Delta G_{298}^\circ = 11\,330 - 32\,810 = -21\,480.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IX, 5)

$$\begin{aligned} \lg (K_P)_{500} &= 0,000733 [-48\,090 - (-21\,480)] - \frac{48\,090}{4,575 \cdot 560,2} = \\ &= -19,505 + 18,764 = -0,741. \end{aligned}$$

Удовлетворительное совпадение с опытным значением обусловлено сравнительно небольшим перепадом температур ($\Delta t = 262$).

7. Найти уравнение (IX, 4) и рассчитать ΔG_{900}° для равновесия реакции



если значения изобарных потенциалов связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ равны:

T	298	500	700
$\Delta G_{\text{C}=\text{C}}^\circ$, ккал	22,6	21,2	19,6
$\Delta G_{\text{C}-\text{C}}^\circ$, ккал	6,4	9,2	11,9

Решение. Для данной реакции

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{C}=\text{C}}^\circ - 2 \Delta G_{\text{C}-\text{C}}^\circ$$

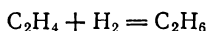
Поэтому

$$\Delta G_{298}^\circ = 9,8; \quad \Delta G_{500}^\circ = 2,8; \quad \Delta G_{700}^\circ = -4,2$$

Так как при изменении температуры на каждые $100^\circ \Delta G^\circ$ изменяется на 3500 кал, то

$$\Delta G^\circ = 20\,300 - 35T \quad \text{и} \quad \Delta G_{900}^\circ = -11\,200$$

8. При изучении реакции гидрирования этилена



были получены следующие результаты:

t	400	450	500	600	650	700
$\lg K_p$	3,824	3,119	2,500	1,500	1,076	0,708

Стандартные теплоты образования C_2H_4 и C_2H_6 соответственно равны 12 426 и $-20\,236$.

Найти уравнение (IX, 7) и вычислить ΔG_{298}° , если:

$$(C_p)_{\text{H}_2} = 6,744 + 0,2774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,08 + 31,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,62 + 42,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 13,9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Результаты решения сопоставить с наиболее точными данными по стандартным изобарным потенциалам этана (-7860) и этилена ($16\,282$).

Решение. Вычисляем коэффициенты Δa , Δb , Δc и ΔH_{298}° :

$$\Delta a = 1,62 - (2,08 + 6,744) = -7,204$$

$$\Delta b = [42,1 - (31,1 + 0,2774)] \cdot 10^{-3} = 10,723 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = \{-13,9 - [(-10,66) + 0,1956]\} \cdot 10^{-6} = -3,4356 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -20\,236 - 12\,496 = -32\,732$$

Определяем ΔH_0° . В соответствии с уравнением (II, 24)

$$-32\,732 = \Delta H_0^\circ - 7,204 \cdot 298,2 + 5,3615 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 - 1,1452 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3$$

откуда

$$\Delta H_0^\circ = -32\,732 + 2\,148 - 477 + 30 = -31\,031$$

Уравнение (IX, 7) примет вид:

$$\Delta G^\circ = -31\,031 + 16,59T \lg T - 5,3615 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,5726 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + IT$$

Для определения I вычисляем по уравнению (IX, 3) значения ΔG° при всех температурах:

T	673,2	723,2	773,2	873,2	923,2	973,2
ΔG°	-11 780	-10 320	-8 843	-5 992	-4 545	-3 152

По уравнению $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ находим:

T	673,2	723,2	773,2	873,2	923,2	973,2
I	-14,97	-15,22	-15,39	-15,39	-16,04	-16,25

Среднее значение $I = -15,62$

Следовательно,

$$\Delta G^\circ = -31\,031 + 16,59T \lg T - 5,3615 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,5726 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 15,62T$$

и

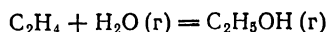
$$\Delta G_{298}^\circ = -31\,031 + 12\,242 - 477 + 15 - 4\,658 = -23\,909.$$

По табличным данным

$$\Delta G_{298}^\circ = -7860 - 16\,282 = -24\,142$$

что отличается от вычисленного значения на 233 кал, т. е. на 1%.

9. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции гидратации этилена



выражается следующими данными:

T	653	418	448	473	498	523
$-\lg K$	2,971	1,168	1,444	1,783	1,971	2,174

T	448	473	498	523	548
$-\lg K$	1,533	1,765	2,007	2,202	2,417

T	423	593	623	651
$-\lg K$	1,310	2,728	2,827	2,900

1. Найти уравнение (IX, 7), если

$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{г}} = 2,16 + 49,7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15,53 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{г}} = 2,08 + 31,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 7,55 + 1,3523 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8658 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Для расчета воспользоваться уравнением (IX, 8).

2. Найти ΔH_{298}° .

Решение. 1. По приведенным в условии данным вычисляем

$$\Delta a = 2,16 - (2,08 + 7,55) = -7,47$$

$$\Delta b = [49,7 - (31,1 + 1,3523)] \cdot 10^{-3} = 17,2477 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = \{-15,53 - [(-10,66) + 0,8658]\} \cdot 10^{-6} = -5,7358 \cdot 10^{-6}$$

Поэтому уравнение (IX, 8) примет вид

$$\Sigma = -4,575 \lg K + 2,303 (-7,47) \lg T + \frac{1}{2} 17,2477 \cdot 10^{-3} \cdot T + \\ + \frac{1}{6} (-5,7358) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + I$$

или

$$-4,575 \lg K - 17,203 \lg T + 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,95597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + I$$

По последнему уравнению получаем:

1/T	0,001531	0,002392	0,002232	0,002114	0,002008
Σ	-29,61	-36,31	-35,33	-33,99	-33,34

1/T	0,001912	0,002232	0,002114	0,002008	0,001912
Σ	-32,57	-34,92	-34,07	-33,16	-32,44

1/T	0,001825	0,002364	0,001686	0,001605	0,001536
Σ	-31,62	-35,71	-30,45	-30,14	-29,92

На основании этих данных строим график $\Sigma = \varphi(T^{-1})$ (рис. 59), по которому находим

$$\Delta H_0^\circ = \frac{5,9 \cdot 10^3}{0,75} = -7870 \quad \text{и} \quad I = -17,5$$

поэтому

$$\Delta G^\circ = -7870 + 7,47T \ln T - 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,956 \cdot 10^{-6} T^3 - 17,5T$$

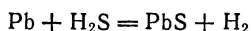
2. Рассчитываем ΔH_{298}° ; так как

$$\Delta H^\circ = -7870 - 7,47T + 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,912 \cdot 10^{-6} T^3$$

то

$$\Delta H_{298}^\circ = -7870 - 7,47 \cdot 298,2 + 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 - \\ - 1,912 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 = -9382$$

10. Установлено, что для электрохимической цепи, в которой протекает реакция



зависимость э. д. с. от температуры выражается уравнением

$$E = 0,28501 - 0,3325 \cdot 10^{-3}(t - 25) + 6,15 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

Для реакции восстановления PbS водородом были получены следующие данные:

t	806	896	998
1/K	0,039	0,082	0,176

1. Найти зависимость ΔG° от T и ΔG_{298}° .

2. Согласуются ли приведенные экспериментальные данные друг с другом?

Для расчета воспользоваться данными примера 5 (стр. 51).

Решение. 1. В соответствии с уравнением (IX, 8) и данными, найденными при решении указанного примера:

$$I = -4,575 \lg K + 2,303 \cdot 3,48 \lg T + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{19\,990}{T}.$$

Для $T = 1079$ ($t = 806$)

$$I = -4,575 \lg \frac{1}{0,039} + 8,014 \lg 1\,079 + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,079 + \frac{19\,990}{1\,079} = -6,446 + 24,307 + 0,8362 + 18,526 = 37,22$$

Для $T = 1169$ ($t = 896$)

$$I = -4,575 \lg \frac{1}{0,082} + 8,014 \lg 1\,169 + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,169 + \frac{19\,990}{1\,169} = 37,62$$

Для $T = 1271$ ($t = 998$):

$$I = -4,575 \lg \frac{1}{0,176} + 8,014 \lg 1\,271 + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,271 + \frac{19\,990}{1\,271} = 38,14$$

Среднее значение $I = 37,66$

Следовательно,

$$\Delta G^\circ = -19\,990 - 8,014 T \lg T - 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 37,66 T$$

2. Вычисляем ΔG_{298}° для реакции взаимодействия H_2S с кристаллическим свинцом. Для этого по найденному уравнению опреде-

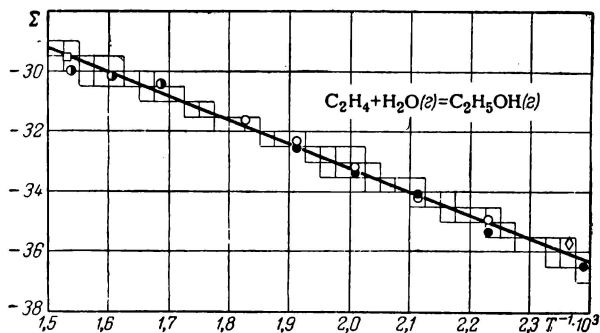


Рис. 59.

ляем $\Delta G_{600,5}^\circ$ (так как при $T = 600,5$ кристаллический свинец находится в равновесии с жидким свинцом):

$$\begin{aligned} \Delta G_{600,5}^\circ &= -19\,990 - 8,014 \cdot 600,5 \cdot 2,77851 - 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 600,5^2 + \\ &\quad + 37,66 \cdot 600,5 = -11\,030 \end{aligned}$$

Пользуясь значением $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ для реакции взаимодействия сероводорода с твердым свинцом (см. решение примера 5, стр. 51)

$$\Delta H^\circ = -19\,040 + 4,56T - 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

получаем для этой реакции

$$\Delta G^\circ = -19\,040 - 10,502T \lg T + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + I'T$$

Константу интегрирования I' определяем, подставляя $\Delta G_{600,5}^\circ = -11\,030$:

$$-11\,030 = -19\,040 - 10,502 \cdot 600,5 + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot 600,5^2 + 600,5I'$$

откуда

$$I' = 23,68$$

Следовательно,

$$\Delta G^\circ = -19\,040 - 10,502T \lg T + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 23,68T$$

и

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= -19\,040 - 10,502 \cdot 298,2 \cdot 2,47451 + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \\ &\quad + 23,68 \cdot 298,2 = -15\,090. \end{aligned}$$

По уравнению (IX, 9) находим

$$\Delta G_{298}^\circ = -23,066 \cdot 2 \cdot 0,28501 = -13\,150$$

Результат расчета указывает на то, что данные обоих исследований достаточно хорошо совпадают.

11. Найти константу равновесия реакции



при $T = 400, 800$ и 1200 , если ΔG° для реакций



и



имеют значения:

T	400	800	1200
ΔG_{II}°	-35 007	-43 677	-52 153
ΔG_{III}°	-94 325	-94 539	-94 661

Решение. Так как

$$(I) = 2(II) - (III),$$

то

$$\Delta G_I^\circ = 2 \cdot \Delta G_{II}^\circ - \Delta G_{III}^\circ \quad \text{и} \quad (K_P)_I = \frac{(K_P)_{II}^2}{(K_P)_{III}}.$$

Результаты вычислений приведены ниже:

T	400	800	1 200
ΔG°	+24 311	+7 185	—9 645
$(K_P)_1$	$5,192 \cdot 10^{-14}$	$1,088 \cdot 10^{-2}$	57,13

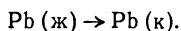
12. Для расчета ΔG° реакций образования хлористого свинца из твердого свинца было предложено уравнение

$$\Delta G^\circ = 85\,204 - 8,283T \ln T + 3,612 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,98 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 24,01T$$

и из жидкого свинца — уравнение

$$\Delta G^\circ = 83\,072 - 9,353T \ln T + 1,412 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,85 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 51,2T$$

Найти уравнение $\lg K = \varphi(T)$ для процесса



Решение. Вычитая из второго уравнения первое, получим

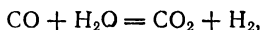
$$\Delta G^\circ = -2\,132 - 1,070T \ln T - 2,200 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8,83 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 27,19T$$

или в соответствии с уравнением (IX, 3)

$$\lg K = \frac{466}{T} - 0,539 \lg T - 0,481 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5,943$$

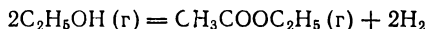
Задачи

1. Найти приближенное значение теплового эффекта реакции



если известно, что константа равновесия этой реакции при $T = 1\,100^\circ$ уменьшается примерно на 0,32% на 1° . Оценить точность расчета, если при $T = 1\,100$ теплоты образования окиси углерода, водяного пара и двуокиси углерода соответственно равны —26 909, —59 384 и —94 634 кал/моль.

2. При изучении равновесия дегидрирования спирта

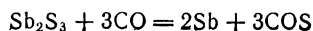


в интервале $181 \div 202^\circ\text{C}$ было предложено приближенное уравнение

$$\lg K_P = -\frac{2\,100}{T} + 4,66$$

Найти стандартную теплоту образования эфира, если стандартная теплота образования спирта равна —56 510.

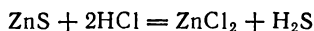
3. При исследовании равновесия



были получены следующие данные:

T	1093	1195	1297
K_p	0,01205	0,0150	0,0208

- 1) найти графически уравнение (IX, 2);
- 2) найти температуру, при которой $K_p = 0,03$.
4. При изучении равновесия



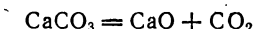
были получены следующие значения констант равновесия:

t	294	362
K_p	1,14	1,67

Определить графически ΔH° в указанном интервале температур.

5. Давление диссоциации углекислого кальция равно 626 мм при $t_1 = 892$ и 775 мм при $t_2 = 910$.

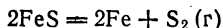
Определить теплоту реакции



и сопоставить [при $t = (t_1 + t_2)/2$] с расчетом по уравнению, найденному при решении задачи 7 (стр. 54).

О чем свидетельствует результат этого сопоставления?

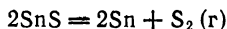
6. В результате исследования диссоциации различных сульфидов предложили рассчитывать давление диссоциации для реакции



по уравнению

$$\lg P_{\text{S}_2} = -\frac{14\,330}{T} + 5,8$$

а для реакции

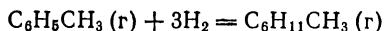


по уравнению

$$\lg P_{\text{S}_2} = -\frac{15\,430}{T} + 8,1$$

Какое количество сернистого олова необходимо было бы получить из олова и серы для того, чтобы разложить 1 кг сернистого железа? Потери теплоты принять равными 30%.

7. При исследовании реакции гидрирования толуола

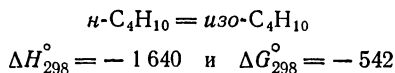


установили, что

$$(K_p)_{555} = 0,646$$

Рассчитать $\lg(K_p)_{505,8}$ и сравнить с экспериментальным значением, равным 1,312. Стандартные теплоты образования газообразных толуола и метилциклогексана соответственно равны 11 950 и —36 990.

8. Для реакции изомеризации



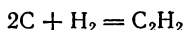
Вычислить K_P при $t = 150$ и сравнить со значением 1,7, найденным из опытных данных.

9. Для расчета ΔG° образования ацетиленовых углеводородов было предложено приближенное линейное уравнение (IX, 4)

$$\Delta G^{\circ} = 70\,425 - 8\,633n + 26,09nT - 67,5T$$

где n — число атомов углерода.

Найти $\lg(K_P)_{1000}$ для реакции



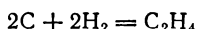
Результат сопоставить со значением — 8,993.

10. Пользуясь следующими значениями ΔG° для связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$

$$\Delta G_{\text{C}=\text{C}}^{\circ} = 28\,024 + 2,75T \ln T - 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,80 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 24,86T,$$

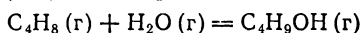
$$\Delta G_{\text{C}-\text{H}}^{\circ} = -3344,5 + 2,97T \ln T - 2,25 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,188 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 13,68T$$

рассчитать ΔG_{1000}° для реакции



и сопоставить с наиболее точным значением, равным 28 249.

11. Определить $(K_P)_{500}$ для реакции



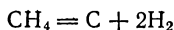
если при $T = 500$

$$(\Delta H_{\text{обр}}^{\circ})_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \approx -52,3$$

и

$$\Delta G_{\text{C}-\text{C}}^{\circ} = 9,2 \quad \Delta G_{\text{C}=\text{C}}^{\circ} = 21,2 \quad \Delta G_{\text{C}-\text{H}}^{\circ} = -1,2 \quad \Delta G_{\text{C}-\text{OH}}^{\circ} = 30,1 \text{ ккал}$$

12. Найти уравнения (IX, 6) и (IX, 7) для реакции



если

$$\lg(K_P)_{1000} = 0,988, \quad \Delta H_{500}^{\circ} = 19\,302$$

и

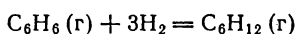
$$(C_P)_{\text{C}} = -2,01 + 134,9 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,744 + 2,774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{CH}_4} = 4,4 + 154,245 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,686 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

При помощи найденных уравнений вычислить $\lg(K_P)_{500}$ и сопоставить со значениями $-3,31 \div (-3,50)$.

13. Для реакции гидрирования бензола до циклогексана

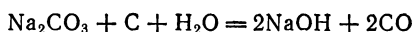


при $P = 1$ в интервале 223—276 °C было предложено уравнение

$$\lg K_p = \frac{9590}{T} - 9,9194 \lg T + 0,002285T + 8,565$$

Найти уравнение $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ и рассчитать ΔH_{298}° . Сравнить результаты расчета стандартного теплового эффекта по равновесным данным и по теплотам образования. Стандартные теплоты образования газообразных бензола и циклогексана соответственно равны 19 820 и —29 430 кал.

14. Для реакции

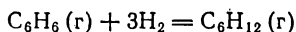


$$(K_p)_{1300} = 1,94 \quad \text{и} \quad \Delta H_{293}^\circ = 78385$$

Вычислить $(K_p)_{1500}$, если энтальпии реагентов равны:

Вещество	Na_2CO_3	C	H_2O	NaOH	CO
$H_{298}^\circ - H_0^\circ$	4 603	166	2 812	2 534	3 942
$H_{1400}^\circ - H_0^\circ$	55 579	5 074	23 379	25 400	12 357

15. Ниже приведены значения констант равновесия реакции гидрирования бензола



в интервале 230—280 °C:

T	503	523	530	534	541	548	553
$\lg K_p$	2,013	1,101	0,865	0,757	0,550	0,218	0,210

При помощи уравнения (IX, 8) вывести уравнения (IX, 6) и (IX, 7) и вычислить ΔH_{298}° , если

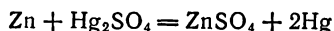
$$(C_p)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{г}} = -5,04 + 95,63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 40,60 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{\text{H}_2}^{\text{г}} = 6,774 + 0,2774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{г}} = -7,701 + 125,675 \cdot 10^{-3} \cdot T - 41,584 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Наиболее точное значение $\Delta H_{298}^\circ = -49250$.

16. Зависимость э. д. с. от температуры для элемента, в котором протекает реакция

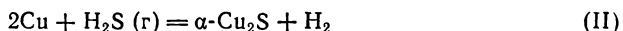
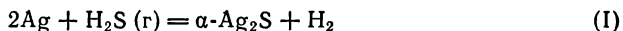


выражается следующим уравнением:

$$E = 1,4328 - 0,00119(t - 15) - 0,0000057(t - 15)^2$$

Определить тепловой эффект при работе элемента, если $t = 25$.

17. Для реакций



протекающих в гальваническом элементе,

$$E = 0,03615 - 0,0815 \cdot 10^{-3}(t - 25) + 0,05 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2 \quad (\text{I})$$

$$E = 0,24666 - 0,1695 \cdot 10^{-3}(t - 25) - 0,25 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2 \quad (\text{II})$$

Определить ΔH_{298}° для реакций



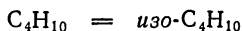
и



если стандартная теплота образования сероводорода равна -4800 .

Результат расчета сравнить со значениями, найденными термохимическим путем: $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{III}} = -7560 \pm 360$ и $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{IV}} = -19300 \pm 500$.

18. Каким образом влияет температура на равновесие реакции



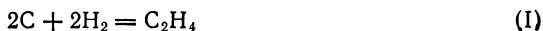
если изменения стандартного изобарного потенциала равны:

$$(\Delta G_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^\circ)_{800} = 44\,550 \quad (\Delta G_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^\circ)_{1000} = 64\,710 \quad (\Delta G_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}}^\circ)_{800} = 45\,820$$

$$(\Delta G_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}}^\circ)_{1000} = 66\,790$$

Определить приближенное значение ΔH_{900}° и сравнить с точным значением, если при $T = 900$ теплоты образования бутана и изобутана соответственно равны $-36\,540$ и $-38\,100$ кал/моль.

19. Для расчета константы равновесия реакции



предложено уравнение

$$\lg K_P = -\frac{2\,413}{T} - 5,589 \lg T + 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,175 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 13,04$$

а для реакции



уравнение

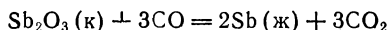
$$\lg K_P = \frac{6366}{T} - 2,961 \lg T + 0,7668 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,344$$

Найти уравнение $\lg K_P = \varphi(T)$ для реакции



и вычислить ΔG_{1000}° .

20. Для расчета равновесия реакции



было предложено следующее уравнение:

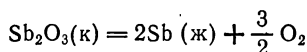
$$\Delta G^\circ = -33\,461 + 34\,286T \lg T - 11,1 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,96 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 88,65T$$

Для реакций образования окиси и двуокиси углерода из простых веществ

$$(\Delta G_{700}^\circ)_{\text{CO}} = -41\,526 \quad (\Delta G_{1000}^\circ)_{\text{CO}} = -47\,942 \quad (\Delta G_{700}^\circ)_{\text{CO}_2} = -94\,497$$

$$(\Delta G_{1000}^\circ)_{\text{CO}_2} = -94\,610$$

Найти ΔG_{700}° и ΔG_{1000}° для реакции



2. РАСЧЕТ K И ΔG° ПО ТЕРМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Для реакций в конденсированных системах уравнение (IX, 7) принимает вид

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - \frac{1}{2} \Delta b^\circ T^2 - \frac{1}{6} \Delta c^\circ T^3 \quad (\text{IX}, 10)$$

или

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_P^\circ dT \quad (\text{IX}, 11)$$

Значения $\int_0^T dT/T^2 \int_0^T C_P dT$ для многих веществ при различных температурах можно найти в справочных таблицах.

Для гомогенных и газовых гетерогенных реакций применяются уравнения Нернста:

точное

$$\begin{aligned} \lg K_P = & -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,575T} + \frac{(\Delta C_P)_{\text{const}}}{1,987} \lg T + \\ & + \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_P)_\Phi(T) dT + \Delta j \end{aligned} \quad (\text{IX}, 12)$$

где $(C_P)_{\text{const}}$ — слагаемое C_P , не зависящее от температуры (для кристаллических тел оно равно нулю); $(C_P)_\Phi(T)$ — температурная функция теплоемкости (член, содержащий эти величины, может быть найден при помощи таблиц функций Эйнштейна (Приложение III)); j — истинная химическая постоянная каждого реагента (для кристаллических тел она равна нулю).

и приближенные:

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,575T} + 1,75 \Delta n \lg T + \frac{\Delta b}{9,15} T + \Delta i \quad (\text{IX, 13})$$

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,575T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i \quad (\text{IX, 14})$$

Уравнения (IX, 13) и (IX, 14) содержат условные химические постоянные i ; первое основано на допущении

$$\Delta C_P = 3,5 \Delta n + \Delta b T$$

где Δn — изменение числа молей при реакции, а второе предполагает, что

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_{298}^\circ \quad \text{и} \quad \Delta C_P = \text{const}$$

Необходимые для расчета равновесия стандартные энтропии веществ могут быть определены следующими способами:

1. На основании температурной зависимости теплоемкости и значений теплот фазовых превращений по уравнению

$$S_T = \sum \int \frac{C_P dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф. п.}}}{T} \quad (\text{IX, 15})$$

причем интегралы берут графически, а часть первого интеграла, охватывающая температурный интервал от 0°K до температуры, ниже которой нет данных по зависимости C_P от T , определяется интерполяцией или специальными способами. Полученная для газообразных веществ величина пересчитывается к стандартному состоянию при помощи уравнений (III, 10) и (IV, 2). Если известна стандартная энтропия S_{298}° , то значение S_T° можно найти по зависимости C_P от T или H от T .

2. На основании спектроскопических данных (для веществ в состоянии идеального газа при $P = 1$) по уравнению

$$S_T^\circ = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T + R \ln \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{R}{kT} \frac{\sum \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} - 2,313 \quad (\text{IX, 16})$$

3. По молекулярным константам (для веществ в состоянии идеального газа при $P = 1$):

для линейных молекул по уравнению

$$S_T^\circ = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{7}{2} R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma^* + \\ + R \sum_1^m \left[\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) \right] + 175,353 \quad (\text{IX, 17})$$

для нелинейных молекул по уравнению

$$S_T^\circ = \frac{3}{2} R \ln M + 4R \ln T + \frac{1}{2} R \ln (I_A \cdot I_B \cdot I_C) - R \ln \sigma^* + \\ + R \sum_1^m \left[\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) \right] + 265,329 \quad (\text{IX}, 18)$$

где I_A , I_B , I_C — основные моменты инерции; σ^* — число симметрии; m — для линейных молекул равно $3n-5$ и для нелинейных равно $3n-6$ (n — число атомов в молекуле).

Члены, содержащие $\sum \phi(\Theta/T)$, можно определить непосредственно из таблиц функций Эйнштейна, в которых даны значения соответствующих величин на одну степень свободы (Приложение III).

4. По известному значению ΔS° реакции, в которую входит изучаемое вещество, и по энтропиям всех прочих веществ (например, по температурному коэффициенту э. д. с.).

5. Из данных по остаточным лучам.

6. По различным эмпирическим методам.

Определив тем или иным способом ΔS_T° реакции и располагая значением ΔH_T° , можно по уравнению (III, 22а) вычислить ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{IX}, 19)$$

При помощи последнего вычисляются константы интегрирования уравнений $\lg K = \phi(T)$ и $\Delta G^\circ = \phi(T)$.

Для расчетов можно также воспользоваться соотношением, полученным в результате сочетания уравнений (IX, 19) и (IX, 9).

Если для расчетов пользуются стандартными энтропиями S_{298}° и тепловым эффектом ΔH_{298}° , то изменение стандартного изобарного потенциала при более высоких температурах определяется уравнением

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \\ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad (\text{IX}, 20)$$

последний член правой части которого вычисляется по зависимости $\Delta C_P = \phi(T)$. Если она выражена степенным рядом (II, 23), то для упрощения расчета целесообразно воспользоваться методом Темкина и Шварцмана, введя обозначения

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T} \\ M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n}$$

(где $n = 1, 2$ и -2), уравнение (IX, 20) можно получить в виде

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T \quad (\text{IX, 21})$$

Значения M_0, M_1, M_2, M_{-2} приведены в Приложении X.

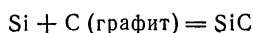
В заключение укажем, что в тех случаях, когда для всех реагентов известны значения $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ (они определяются на основании спектроскопических данных) и ΔH_0° , расчет осуществляется по уравнению

$$\lg K_P = -\frac{1}{4,575} \left[\Delta \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right] \quad (\text{IX, 22})$$

Значения ΔH_0° и $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ для ряда веществ приведены в Приложении XI.

Примеры

1. На основании данных, приведенных в табл. 14, вычислить ΔG_{298}° и построить кривые $\Delta H^\circ, \Delta G^\circ = \varphi(T)$ для реакции



если $\Delta H_{298}^\circ = -26700$

Таблица 14

T	Si		C (графит)		$\frac{1}{2} \text{SiC}$	
	$T \int_0^T C_P dT$	$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$	$T \int_0^T C_P dT$	$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$	$T \int_0^T C_P dT$	$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$
50	6,10	2,06	1,85	0,61	0,66	0,22
100	60,9	26,1	14,5	6,94	13,2	3,9
150	172	91,6	44,2	23,3	56,6	20,4
200	330	202	93,8	52,6	135	57,0
250	528	357	165	97,0	248	117
280	663	471	218	131	332	166
290	711	512	238	144	363	184
300	759	555	258	158	396	203

Решение. Интерполяцией по приведенным выше данным находим

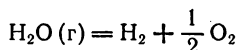
$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \int_0^{298} \Delta C_P dT = -26700 - (2 \cdot 389 - 749 - 254) = -26485$$

Затем по уравнению (IX, 11) вычисляем

$$\Delta G_{298}^\circ = -26485 - (2 \cdot 199 - 546 - 155) = -26182$$

Проведя при помощи табличных величин такой же расчет при других температурах, получаем зависимость ΔH° и ΔG° от T (рис. 60).

2. При помощи уравнений (IX, 12), (IX, 13) и (IX, 14) рассчитать равновесие реакции



при $T = 1\,000, 1\,500, 2\,000, 2\,500$ и $3\,000$ по данным, приведенным в табл. 15.

Таблица 15

Вещество	f	i	θ	C_p
H_2	-3,357	1,6	6130	$6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} \cdot T$
O_2	0,533	2,8	2224	$6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,770 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
H_2O	-1,775	3,6	2290, 5730 5510	$8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,34 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Тепловой эффект реакции при $t = 25$ равен 57 798.

Решение. 1. Значение ΔH_0° вычисляем по уравнению (II, 24). Так как T мало, то значения Θ/T очень велики и последним членом уравнения (II, 14) можно пренебречь, поэтому уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ примет вид

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_0^\circ + 298,2 \Delta C_p$$

или

$$57\,798 = \Delta H_0^\circ + 298,2 (6,96 + 0,5 \cdot 6,96 - 7,95)$$

откуда

$$\Delta H_0^\circ = 57\,056$$

$\Delta H^\circ, \Delta G^\circ$

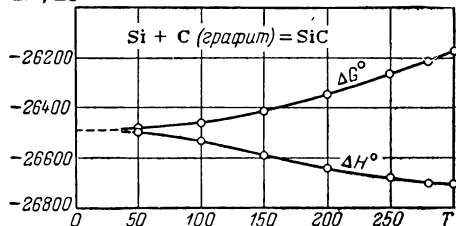


Рис. 60.

Второй член уравнения (IX, 12) равен $1,253 \lg T$. Третий член, содержащий алгебраическую сумму интегралов

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p)_{\varphi(T)} dT$$

вычисляем по данным, приведенным в Приложении III. Последний член уравнения

$$\Delta j = [(-3,357) + 0,5 \cdot 0,533] - (-1,775) = -1,315$$

Таким образом, для диссоциации водяного пара уравнение (IX, 12) примет вид

$$\begin{aligned} \lg K_P = & -\frac{12\,471}{T} + 1,253 \lg T + \frac{1}{4,575} \left\{ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Phi\left(\frac{6\,130}{T}\right) dT + \right. \\ & + \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Phi\left(\frac{2\,224}{T}\right) dT - \left[\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Phi\left(\frac{2\,290}{T}\right) dT + \right. \\ & \left. \left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Phi\left(\frac{5\,370}{T}\right) dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Phi\left(\frac{5\,510}{T}\right) dT \right] \right\} - 1,315 \quad (a) \end{aligned}$$

Значения интегралов определяем по Приложению III. Так, при $T = 1\,000$

$$\left(\frac{\Theta}{T}\right)_{O_2} = 2,224$$

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Phi\left(\frac{2\,224}{T}\right) dT = 0,228$$

2. Выражения $(C_P)_i = \Phi(T)$ приводим к виду

$$C_P = 3,5 + bT$$

Для пересчета выбираем $T = 1\,000$; тогда получаем

$$b = \frac{(C_P)_{1000} - 3,5}{1\,000}$$

Вычислив b для H_2 , O_2 и H_2O (г), находим:

$$(C_P)_{H_2} = 3,5 + 3,93 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_P)_{O_2} = 3,5 + 4,74 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_P)_{H_2O}^g = 3,5 + 6,21 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Тогда по уравнению $\Delta H^\circ = \Phi(T)$

$$\Delta H_0^\circ = 57\,798 - 3,5 \cdot 0,5 \cdot 298,2 - 0,5 (3,93 + 0,5 \cdot 4,74 - 6,21) \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 = 57\,272$$

Уравнение (IX, 13) в соответствии с приведенными в условии данными принимает вид

$$\lg K_P = -\frac{12\,519}{T} + 0,875 \lg T + 0,009836 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,6 \quad (б)$$

3. Уравнение (IX, 14) примет вид

$$\lg K_p = -\frac{12\,633}{T} + 0,875 \lg T - 0,6 \quad (в)$$

Результаты расчета по найденным уравнениям приведены ниже:

T	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg K_p$					
по уравнению (а)	10,05	5,72	3,53	2,24	1,34
по уравнению (б)	10,50	6,18	3,99	2,66	1,76
по уравнению (в)	10,61	6,24	4,03	2,68	1,77
по уравнению (в')	10,13	5,76	3,55	2,20	1,29
по опытным данным	10,06	5,73	3,52	2,21	1,31

В пятой строке указаны данные, полученные по уравнению (в) при $\Delta i = -0,12$. В последней строке даны наиболее точные величины, сравнение с которыми дает среднюю погрешность: 0,9% по уравнению (а), 15,5% по уравнению (б) и 17% по уравнению (в). Замена в уравнении (в) $\Delta i = -0,6$ на $-0,12$ [уравнение (в')] дает хорошие результаты (средняя ошибка понижается до 0,8%).

3. Вычислить стандартную энтропию жидкого и газообразного 2,2-диметилбутана по зависимости теплоемкости от температуры, теплот и температур фазовых превращений (см. табл. 16).

Зависимость теплоты парообразования от температуры в интервале 270—340 °K выражается уравнением $\Delta H_{\text{пар}} = 10\,051 - 11,5 T$.

Для решения воспользоваться также критическими параметрами ($T_{\text{кр}} = 216,2$ и $P_{\text{кр}} = 30,67$) и зависимостью давления насыщенного пара (в мм) от температуры в интервале $-80 \div 120$ °C:

$$\lg P = 6,75483 - \frac{1081,176}{229,343 + t}$$

Таблица 16

T	C_p	T	C_p	T	C_p	T	C_p
20	3,08	100	18,67	160	32,67	230	39,49
30	6,28	110	20,24	170	33,01	240	40,25
40	8,69	120	21,83	174,16 ^а	138,5 ^е	250	41,05
50	10,67	126,81 ^а	1289,2 ^б	180	36,08	260	41,91
60	12,41	130	30,36	190	36,72	270	42,81
70	13,95	140	31,18	200	37,35	280	43,73
80	15,49	140,88 ^в	67,7 ^г	210	37,99	290	44,67
90	17,09	150	32,35	220	38,71		

^а $T_{\text{III-II}}$
превращ

^в $T_{\text{II-I}}$
превращ

^д $T_{\text{пл}}$

^б $\Delta H_{\text{III-II}}$
превращ

^г $\Delta H_{\text{II-I}}$
превращ

^е $\Delta H_{\text{пл}}$

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 15)

$$S_{298}^{\text{ж}} = \int_0^{20} \frac{C_P^{\text{к, III}} dT}{T} + \int_{20}^{126,81} \frac{C_P^{\text{к, III}} dT}{T} + \frac{1289,2}{126,81} + \int_{126,81}^{140,88} \frac{C_P^{\text{к, II}} dT}{T} + \\ + \frac{67,7}{140,88} + \int_{140,88}^{174,16} \frac{C_P^{\text{к, I}} dT}{T} + \frac{138,5}{174,16} + \int_{174,16}^{298,16} \frac{C_P^{\text{ж}} dT}{T}$$

Пересчитав значения C_P в C_P/T и построив график в координатах $C_P/T - T$, находим интегральные члены (см. рис. 61)

$$S_{298}^{\text{г}} = S_{298}^{\text{ж}} + \frac{10\,051 - 11,5 \cdot 298,2}{298,2}$$

Чтобы найти $(S_{298}^{\circ})^{\text{г}}$, необходимо ввести поправку на отклонение пара от состояния идеального газа (при P_{298}) и пересчитать на $P = 1$.

Результаты вычисления приведены ниже:

$S_{20}^{\text{к, III}} - S_0^{\text{к, III}}$ [графическое интегрирование (экстраполяция)]	1,15
$S_{126,81}^{\text{к, III}} - S_{20}^{\text{к, III}}$ (графическое интегрирование)	20,95
$\Delta S_{\text{превращ}}^{\text{III-II}} = S_{126,81}^{\text{к, III}} - S_{126,81}^{\text{к, II}}$	10,17
$S_{140,88}^{\text{к, II}} - S_{126,81}^{\text{к, III}}$ (графическое интегрирование)	3,23
$\Delta S_{\text{превращ}}^{\text{II-I}} = S_{140,88}^{\text{к, I}} - S_{140,88}^{\text{к, II}}$	0,48
$S_{174,16}^{\text{к, I}} - S_{140,88}^{\text{к, I}}$ (графическое интегрирование)	6,91
$\Delta S_{\text{пл}} = S_{174,16}^{\text{ж}} - S_{174,16}^{\text{к, I}}$	0,80
$S_{298}^{\text{ж}} - S_{174,16}^{\text{ж}}$	21,36
$\Delta S_{\text{пар}} = S_{298, P=315,7 \text{ мм}}^{\text{г, реальный}} - S_{298}^{\text{ж}}$	22,21
$S_{298, P=315,7 \text{ мм}}^{\text{г, идеальный}} - S_{298, P=315,7 \text{ мм}}^{\text{г, реальный}} = \frac{27 \cdot 1,987 \cdot 489,4^3}{32 \cdot 298,16^3 \cdot 30,67}$	0,24
$(S_{298}^{\circ})^{\text{г}} - S_{298, P=315,7 \text{ мм}}^{\text{г, идеальный}} = R \ln \frac{315,7}{760}$	-1,75

Суммируя первые восемь членов, получаем $S_{298}^{\text{ж}} = 65,05$.

Сумма всех членов дает $(S_{298}^{\circ})^{\text{г}} = 85,75$.

4. Найти стандартную энтропию окиси углерода. Для расчета воспользоваться данными, приведенными в примере 6 (стр. 36).

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 16)

$$S_{298}^\circ = \frac{3}{2} \cdot 4,575 \lg 28,01 + \frac{5}{2} \cdot 4,575 \lg 298,2 + 4,575 \lg 113,31 + \\ + \frac{1,987 \cdot 46,19 \cdot 10^{-13}}{1,380 \cdot 10^{-16} \cdot 298,2 \cdot 113,31} - 2,313 = \\ = 9,932 + 28,302 + 9,398 + 1,968 - 2,313 = 47,29$$

5. Рассчитать стандартную энтропию этилена, если

$$\sqrt[9]{I_A \cdot I_B \cdot I_C} = 17,33 \cdot 10^{-40} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6; \quad \sigma^* = 4$$

и $\Theta = 1186, 1350, 1366 (2), 1581, 1929, 2076, 2333, 4295, 4340, 4412, 4461$.

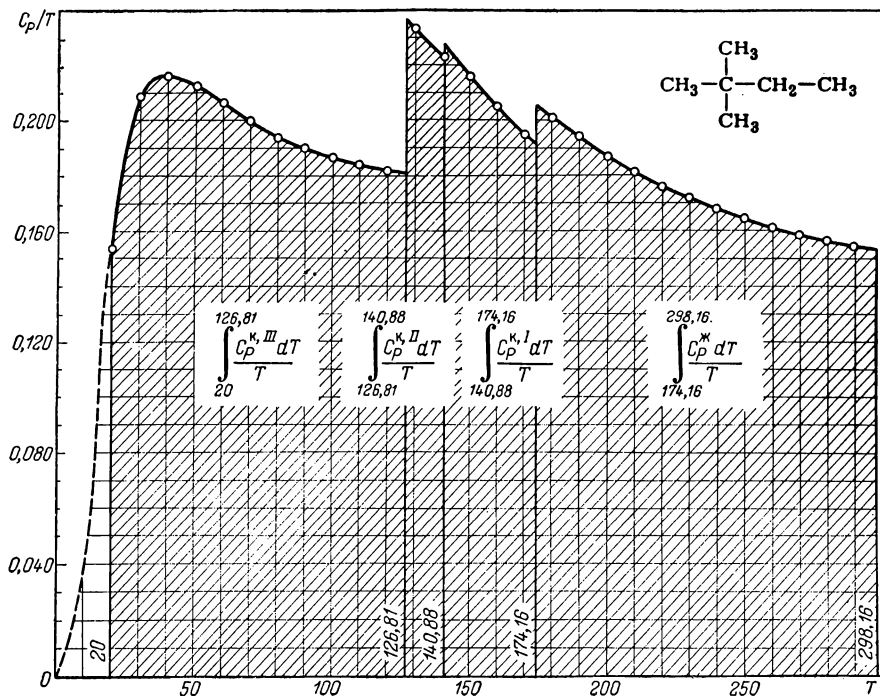


Рис. 61.

Решение. Расчет производим по уравнению (IX, 18) в соответствии с приведенными в условии данными

$$(S_{298}^\circ)_{C_2H_4} = 4 \cdot 4,575 \lg 298,2 + \frac{3}{2} \cdot 4,575 \lg 28,052 + \\ + \frac{1}{2} \cdot 4,575 \lg (17,33 \cdot 10^{-40})^3 - 4,575 \lg 4 + S_{\text{кол}}^\circ + 265,329 = \\ = 45,28 + 9,94 - 266,00 - 2,755 + S_{\text{кол}}^\circ + 265,329 = S_{\text{кол}}^\circ + 51,80$$

где

$$S^{\circ}_{\text{кол}} = \sum_1^{12} \left[\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta/T}) \right]$$

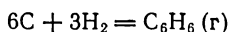
$S^{\circ}_{\text{кол}}$ определяется при помощи значений:

Θ	1186	1350	1366 (2)	1581	1929
Θ/T	3,977	4,527	4,581	5,302	6,469
$(S^{\circ}_{\text{кол}})_i$	0,189	0,123	2 · 0,115	0,063	0,023
Θ	2076	2333	4295	—	—
Θ/T	6,962	7,825	14,404	—	—
$(S^{\circ}_{\text{кол}})_i$	0,015	0,007	0,000	—	—

Следовательно,

$$\sum (S^{\circ}_i)_{\text{кол}} = 0,65 \quad \text{и} \quad (S^{\circ}_{298})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 51,80 + 0,65 = 52,45$$

6. Найти для реакции



уравнение $\Delta G^{\circ} = \varphi(T)$ и ΔG°_{1000} , если для жидкого бензола $\Delta G^{\circ}_{298} = -29731$, давление насыщенного пара бензола при $t = 25$ равно 94,5 мм и $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 8040$.

Для расчета воспользоваться данными, приведенными в табл. 17.

Таблица 17

Вещество	S°_{298}	$(\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{сгор}}$	C_P
С	1,36	-94 052	$-2,01 + 13,49 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
H ₂	31,23	-68 310	$6,74 + 2,774 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
C ₆ H ₆ (г)	41,49 *	-780 980 *	$-5,04 + 95,63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 40,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

* Относится к C₆H₆ (ж).

Решение. Для газообразного бензола

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -29731 - RT \ln \frac{94,5}{760} = -30966$$

Определим ту же величину по уравнению

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298 \Delta S^{\circ}_{298}$$

По закону Гесса

$$\Delta H_{298}^\circ = 6(-94\,052) + 3(-68\,310) - (-780\,980) + 8\,040 = 19\,778$$

$$\begin{aligned} (S_{298}^\circ)_{\text{C}_6\text{H}_6}^r &= (S_{298}^\circ)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} + \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T_{\text{кип}}} + R \ln \frac{P_1}{P_2} = \\ &= 41,49 + \frac{8\,040}{298,2} + 4,575 \lg \frac{94,5}{760} = 64,31 \end{aligned}$$

и в соответствии с уравнением (IX, 19)

$$\Delta G_{298}^\circ = 19\,778 - 298,2(64,31 - 6 \cdot 1,36 - 3 \cdot 31,23) = 30\,972$$

что практически совпадает с ранее найденным значением.

Из уравнения $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ определяем ΔH_0° :

$$\Delta H_0^\circ = 19\,778 + 13,212 \cdot 298,2 - 3,184 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + 0,558 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 = 23\,450$$

По уравнению (IX, 7) вычисляем I :

$$\begin{aligned} 30\,972 &= 23\,450 + 13,212 \cdot 298,2 \ln 298,2 - 3,184 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \\ &+ 0,279 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 + 298,2I \end{aligned}$$

откуда

$$I = -49,15$$

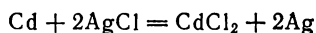
Следовательно,

$$\Delta G^\circ = 23\,450 + 13,212T \ln T - 3,184 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,279 \cdot 10^{-6}T^3 - 49,15T$$

откуда

$$\Delta G_{1000}^\circ = 62\,670$$

7. Электродвижущая сила элемента, работающего за счет реакции



при $t = 25$ равна 0,6753 В. Найти ΔG_{298}° .

Результат сопоставить со значением, вычисленным по приведенным ниже стандартным величинам:

Вещество	Cd	AgCl	CdCl ₂	Ag
ΔH_{298}°	0	-30 300	-93 100	0
S_{298}°	12,3	23,0	31,16	10,20

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 9)

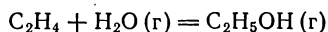
$$\Delta G^\circ = -23\,066 \cdot 2 \cdot 0,6753 = -31\,150$$

что отличается от значения

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [-93\,100 - 2(-30\,300)] - 298,2[(2 \cdot 10,20 + 31,16) - (12,3 + 2 \cdot 23,01)] = \\ &= -32\,500 - 298,2(-6,74) = -30\,490 \end{aligned}$$

найденного по уравнению (IX, 19), на 2,2%.

8. На основании данных, приведенных в условии задачи 9 (стр. 243), найти ΔG_{473}° и $(K_P)_{473}$ для реакции



допустив, что $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298} = \text{const}$, если при $T = 298$

$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 10,41$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,025 \quad \text{и} \quad (C_P)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{г}} = 15,4$$

Решение. Так как

$$(\Delta C_P)_{298} = 15,4 - 10,41 - 8,025 = -3,03$$

то по уравнению (IX, 21)

$$\Delta G^{\circ} = -11\,208 + 31,22T - 3,03M_0T$$

По Приложению X находим, что для $T = 473,2$

$$M_0 \approx 0,0919$$

Поэтому

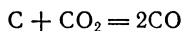
$$\Delta G_{473}^{\circ} = -11\,208 + 14\,773 + 132 = 3\,697$$

и

$$\lg(K_P)_{473} = \frac{-3\,697}{4,575 \cdot 473,2} = -1,708 = \bar{2},292$$

$$(K_P)_{473} = 1,96 \cdot 10^{-2}$$

9. Найти ΔG° для реакции



при $T = 400, 800$ и $1\,200$. Для расчета воспользоваться данными, приведенными в табл. 18.

Таблица 18

T	S°			ΔH°			C _P		
	С	CO ₂	CO	С	CO ₂	CO	С	CO ₂	CO
298,16	1,6609	51,061	47,301	0	-94 052	-26 416	1,449	8,874	6,965
300							1,466	8,894	6,965
600							4,03	11,311	7,276
1 200							5,42	13,49	8,167

Вычисления произвести на основании следующих допущений: 1) $\Delta C_P = 0$; 2) $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298}$; 3) средние значения $\overline{\Delta C_P}$ равны:

$$\text{в интервале } 300-600 \dots \dots \dots (\overline{\Delta C_P}) = \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{300} + (\Delta C_P)_{600}]$$

$$\text{в интервале } 600-1200 \dots \dots \dots (\overline{\Delta C_P}) = \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{600} + (\Delta C_P)_{1200}]$$

$$\text{в интервале } 1200-2400 \dots \dots \dots (\overline{\Delta C_P}) = \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{1200} + (\Delta C_P)_{2400}]$$

Пользуясь средними значениями, ввести следующие величины (вторичное усреднение):

$$T = 300-450 \dots \dots \dots a_1 = (\Delta C_P)_{300}$$

$$T = 450-550 \dots \dots \dots a_2 = \frac{1}{2} (a_1 + a_3)$$

$$T = 550-1100 \dots \dots \dots a_3 = (\overline{\Delta C_P})_{300-600}$$

$$T = 1100-1500 \dots \dots \dots a_4 = \frac{1}{2} (a_3 + a_5)$$

$$T = 1500-2000 \dots \dots \dots a_5 = \frac{1}{2} [a_3 + (\overline{\Delta C_P})_{600-1200}].$$

Значение M_0 взять из Приложения X.

Результаты расчета сопоставить с точными значениями ΔG° , определенными на основании результатов решения примера 11 (стр. 221).

Решение е. 1. При $\Delta C_P = 0$ уравнение (IX, 20) примет вид

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298}$$

Так как

$$\Delta H^\circ_{298} = 2(-26\,416) - (-94\,052) = 41\,220$$

и

$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \cdot 47,301 - (1,6609 + 51,061) = 41,880$$

то

$$\Delta G^\circ = 41\,220 - 41,880T \quad (a)$$

откуда

$$\Delta G^\circ_{400} = 24\,468, \quad \Delta G^\circ_{800} = 7\,716 \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ_{1200} = -9\,036$$

2. Если допустить, что $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298}$, то уравнение (IX, 21) примет вид

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298} - M_0 \Delta aT$$

Так как

$$(\Delta C_P)_{298} = 2 \cdot 6,965 - 1,449 - 8,874 = 3,607$$

то

$$\Delta G^\circ = 41\,220 - 41,880T - 3,607 \cdot M_0 T \quad (б)$$

Поэтому

$$\Delta G_{400}^{\circ} = 41\,220 - 41,880 \cdot 400 - 3,607 \cdot 0,0392 \cdot 400 = 24\,411$$

$$\Delta G_{800}^{\circ} = 41\,220 - 41,880 \cdot 800 - 3,607 \cdot 0,3597 \cdot 800 = 6\,678$$

$$\Delta G_{1200}^{\circ} = 41\,220 - 41,880 \cdot 1\,200 - 3,607 \cdot 0,6410 \cdot 1\,200 = -11\,811$$

3. Усредненные значения ΔC_P равны:

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta C_P})_{300-600} &= \frac{1}{2} [(2 \cdot 6,965 - 1,466 - 8,894) + (2 \cdot 7,276 - 4,03 - 11,311)] = \\ &= \frac{1}{2} [3,570 + (-0,789)] = 1,3905 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta C_P})_{600-1200} &= \frac{1}{2} [(2 \cdot 7,276 - 4,03 - 11,311) + (2 \cdot 8,167 - 5,42 - 13,49)] = \\ &= \frac{1}{2} [(-0,789) + (-2,576)] = -1,6825 \end{aligned}$$

поэтому

$$a_1 = 3,570$$

$$a_3 = 1,3905$$

$$a_2 = \frac{1}{2} (3,570 + 1,3905) = 2,48025$$

$$a_5 = \frac{1}{2} [1,3905 + (-1,6825)] = -0,146$$

$$a_4 = \frac{1}{2} [1,3905 + (-0,146)] = 0,62225$$

По найденным значениям a_i получаем для интервала 300—450 °К

$$\Delta G^{\circ} = 41\,220 - 41,880T - 3,570M_0T \quad (\text{в}')$$

откуда

$$\Delta G_{400}^{\circ} = 41\,220 - 41,880 \cdot 400 - 3,570 \cdot 0,0392 \cdot 400 = 24\,412$$

для интервала 550—1100 °К

$$\Delta G^{\circ} = 41\,220 - 41,880T - 1,3905M_0T \quad (\text{в}'')$$

откуда

$$\Delta G_{800}^{\circ} = 41\,220 - 41,880 \cdot 800 - 1,3905 \cdot 0,3597 \cdot 800 = 7\,316$$

для интервала 1100—1500 °К

$$\Delta G^{\circ} = 41\,220 - 41,880T + 0,62225M_0T \quad (\text{в}''')$$

откуда

$$\Delta G_{1200}^{\circ} = 41\,220 - 41,880 \cdot 1\,200 - 0,62225 \cdot 0,6410 \cdot 1\,200 = -9\,515$$

В табл. 19 указаны результаты расчета и даны значения ΔG° , полученные на основании результатов решения примера 11.

Таблица 19

Уравнение	T		
	400	800	1200
(a)	24 468	7 716	—9 036
(б)	24 411	6 678	—11 811
(в'), (в''), (в''')	24 412	7 316	—9 515
Точный расчет	24 311	7 185	—9 645

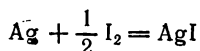
Задачи

1. Найти при помощи уравнения (IX, 10) температуру превращения ромбической серы в моноклиническую, если для этого процесса

$$\Delta H = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

Результат сопоставить с опытным значением (368,6 °K).

2. На основании справочных данных, приведенных в табл. 20, вычислить ΔG_{298}° для реакции



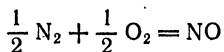
если $\Delta H_{298}^\circ = -15\,100$.

Таблица 20

T	Ag		$\frac{1}{2} \text{I}_2$		$\frac{1}{2} \text{AgI}$	
	$\int_0^T C_p dT$	$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT$	$\int_0^T C_p dT$	$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT$	$\int_0^T C_p dT$	$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT$
20	1,84	0,61	11	5	14	8
50	47,0	19,6	124	78	99	79
100	243	154	390	379	366	342
200	785	722	973	1368	926	1243
250	1077	1164	1287	1989	1234	1820
280	1257	1449	1482	2391	1421	2198
290	1316	1546	1548	2530	1485	2328

Для расчета воспользоваться уравнением (IX, 11).

3. Рассчитать при помощи уравнения (IX, 11) $\lg K_p$ для реакции

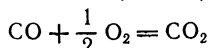


при $T = 2\,000^\circ\text{K}$, если

$$\Delta H_{298}^\circ = 21\,600; \quad \Theta_{\text{N}_2} = 3\,350; \quad \Theta_{\text{O}_2} = 2\,224; \quad \Theta_{\text{NO}} = 2\,705$$

$$i_{\text{NO}} = 0,55; \quad i_{\text{N}_2} = -0,153; \quad i_{\text{O}_2} = 0,547$$

4. Рассчитать по уравнению (IX, 13) $\lg K_P$ для реакции



в интервале $300\text{—}1\,500^\circ\text{K}$ (через каждые 300°), если

$$\Delta H_{298}^\circ = -67\,636; \quad i_{\text{CO}_2} = 3,2; \quad i_{\text{CO}} = 3,5; \quad i_{\text{O}_2} = 2,8$$

и при $t = 900$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 12,678; \quad (C_P)_{\text{CO}} = 7,787; \quad (C_P)_{\text{O}_2} = 8,212$$

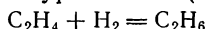
Результаты сопоставить с приведенными ниже значениями:

T	300	600	900	1200	1500
$\lg K_P$	45,05	20,06	11,84	7,74	5,29

5. Определить температуру, при которой давление диссоциации MgCO_3 и CdCO_3 равно 1 атм, если стандартные теплоты образования MgCO_3 , CdCO_3 , MgO , CdO и CO_2 соответственно равны $-266,6$; -182 ; $-146,1$; $-62,36$ и $-94,03$ ккал/моль и $i_{\text{CO}_2} = 3,2$.

Результаты расчета сопоставить с экспериментальными значениями: $(T_{\text{дисс}})_{\text{MgCO}_3} = 815$ и $(T_{\text{дисс}})_{\text{CdCO}_3} = 617$.

6. Стандартные теплоты образования газообразного этилена и этана соответственно равны $12,496$ и $-20,236$ ккал/моль; условные химические постоянные C_2H_4 , H_2 и C_2H_6 соответственно равны $2,8$; $1,6$ и $2,6$. Какой вид примет уравнение (IX, 14) для реакции



По найденному уравнению рассчитать $\lg(K_P)_{773}$. Результаты сопоставить со значением $(K_P)_{773} = 2,50$.

7. На основании данных, приведенных в табл. 21, вычислить стандартную энтропию этана.

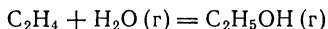
Таблица 21

T	C_P	T	C_P	T	C_P
15	0,66	80	12,72	184,1 ***	3514 ****
20	1,59	90 *	686,90 **	189,1	10,45
30	3,59	100	16,38	209,5	10,69
40	5,94	120	16,55	229,6	11,02
50	7,81	140	16,69	249,9	11,47
60	9,45	160	16,93	272,0	12,01
70	11,09	180	17,26	292,0	12,57

* $T_{\text{пл}}$; ** $\Delta H_{\text{пл}}$; *** $T_{\text{кип}}$; **** $\Delta H_{\text{пар}}$.

8. Рассчитать стандартную энтропию сероводорода, если $I_A \cdot I_B \cdot I_C = 49,5 \cdot 10^{-120} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$, $\sigma^* = 2$, $\Theta = 1812,5$; 3768,5 (2).

9. Найти K_P при $t = 200$ для реакции гидратации этилена



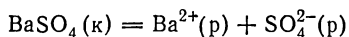
Свойства реагентов приведены в табл. 22.

Таблица 22

Вещество	S_{298}°	$(\Delta H_{\text{обр}}^\circ)_{298}$	C_P
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г})$	66,39	-56 510	$2,16 + 49,7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15,53 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
C_2H_4	52,48	12 496	$2,08 + 31,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
$\text{H}_2\text{O} (\text{г})$	45,13	-57 798	$7,55 + 1,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8658 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Результаты расчета сопоставить со значением $K_{473} = 1,74 \times 10^{-2}$ (среднее из экспериментальных данных). Для расчета воспользоваться уравнением (IX, 7).

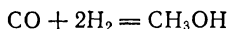
10. Найти ΔG_{298}° и K_{298} для реакции



Для расчета использовать следующие данные:

Вещество	$\text{BaSO}_4 (\text{к})$	Ba^{2+}	SO_4^{2-}
ΔH_{298}°	-345 440	-128 360	-215 800
S_{298}°	31,6	2,3	4,4

11. Для реакции



предложено уравнение

$$\lg K_P = \frac{3925}{T} - 9,840 \lg T + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 14,80$$

1. Определить ΔG° при $t = 390$ и сравнить со значением, найденным на основании спектроскопических данных (см. условие примера 4, стр. 248).

2. Вычислить для метанола ΔG_{298}° , ΔH_{298}° и S_{298}° и сравнить с наиболее достоверными значениями, соответственно равными -39 060, -48 490 и 57,72; для расчета воспользоваться значениями:

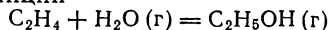
$$(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CO}} = -26\,416, \quad (\Delta G_{298}^\circ)_{\text{CO}} = -32\,810, \quad (S_{298}^\circ)_{\text{H}_2} = 31,23$$

и

$$(S_{298}^\circ)_{\text{CO}} = 47,32$$

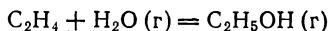
12. На основании данных, приведенных в условии задачи 9, найти уравнение зависимости константы равновесия от

температуры для реакции



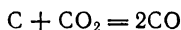
приняв $\Delta C_P = 0$.

13. На основании данных, приведенных в условии задачи 9, найти K_{473} для реакции



Для расчета воспользоваться методом Темкина и Шварцмана.

14. Найти при помощи уравнения (IX, 21) константу равновесия реакции



при $T = 400, 800$ и 1200 , если

$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,887 + 0,5935 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,462 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

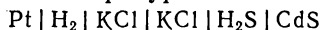
$$(C_P)_{\text{C}} = -2,01 + 13,49 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 5,372 + 12,404 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,78 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Необходимые для расчета значения заимствовать из условия примера 9 и Приложения X.

Результаты сравнить с точным значением (см. решение примера 11, стр. 221) и с результатами решения примера 9.

15. При изучении температурной зависимости э. д. с. цепи

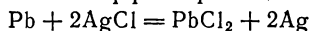


были получены следующие данные: $E_{288} = 0,54754$, $E_{298} = 0,54452$ и $E_{308,2} = 0,54149$ В.

Определить: 1) ΔG_{298}° ; 2) $(S_{298}^\circ)_{\text{CdS}}$. Для расчета воспользоваться следующими данными: $(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{CdS}} = -33\,100$ и $(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{H}_2\text{S}} = -7870$; $(S_{298}^\circ)_{\text{Cd}} = 12,3$; $(S_{298}^\circ)_{\text{H}_2\text{S}} = 49,15$ и $(S_{298}^\circ)_{\text{H}_2} = 31,23$.

Результат сравнить с табличным значением энтропии, равным 17,0.

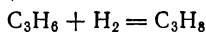
16. Определить тепловой эффект реакции



если э. д. с. элемента, работающего за счет этого процесса при $t = 25$, равна 0,490 В, а температурный коэффициент э. д. с. равен $-0,000\,186$ В/град.

Результаты сопоставить со значением, найденным расчетом по теплотам образования, если $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{PbCl}_2} = -85\,500$ и $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{AgCl}} = -30\,300$.

17. Найти при помощи уравнения (IX, 22) константу равновесия при $t = 327$ для реакции

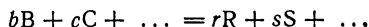


Результат сравнить с $\lg K_P = 3,79$, найденным по уравнению, составленному на основании экспериментальных данных. Для расчета воспользоваться данными, приведенными в Приложении XI.

РАВНОВЕСНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

1. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Состав равновесной смеси для реакции



в газовой фазе рассчитывается по уравнению

$$K = K_f = \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \dots}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c} \frac{n_R^r \cdot n_S^s \dots}{n_B^b \cdot n_C^c} \left(\frac{P}{n_R + n_S + \dots + n_B + n_C + \dots + n_{\text{ин}}} \right)^{\Delta n} \quad (\text{X, 1})$$

где γ_i и n_i — коэффициент активности и число молей каждого компонента; $n_{\text{ин}}$ — число молей инертного газа; P — общее давление;

$$\Delta n = (n_R + n_S + \dots) - (n_B + n_C + \dots)$$

Значения γ_i можно найти по рис. 31 (стр. 146) и Приложению IX.

При низких давлениях $K_f = 1$ и $K_f = K_p$, т. е. константа равновесия может быть выражена через парциальные давления

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s \dots}{P_B^b \cdot P_C^c \dots} \quad (\text{X, 1a})$$

где P_i — парциальные давления.

Если в реакции участвуют кристаллические или жидкие вещества, то в уравнение (X, 1) следует включить их активности (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам); однако большей частью их можно принять равными единице. Исключение составляют реакции, сопровождающиеся образованием растворов, а также реакции, в которых давление и температура очень велики.

Если реакция протекает в растворе, который можно считать идеальным, то

$$K = \frac{N_R^r \cdot N_S^s \dots}{N_B^b \cdot N_C^c \dots} = \frac{c_R^r \cdot c_S^s \dots}{c_B^b \cdot c_C^c \dots} \left(\frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots} \right)^{\Delta n} \quad (\text{X, 2})$$

Для растворов электролитов константа равновесия выражается через активности ионов, причем активность каждого иона может быть заменена произведением концентрации на коэффициент активности.

В расчетах обычно пользуются средними коэффициентом активности и мольностью

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v+} \cdot \gamma_-^{v-} \quad \text{и} \quad m_{\pm}^v = m_+^{v+} \cdot m_-^{v-}$$

(для реакций $M_{v+} \cdot A_{v-} = v^+ M^{z+} + v^- A^{z-}$).

Примеры

1. Степень диссоциации азотноватого ангидрида на двуокись азота при $t = 0$ и $P = 1$ равна 11%.

Найти константу равновесия этой реакции.

Решение. Так как давление невелико, то $K_{\gamma} = 1$, и в соответствии с уравнением (X, 1)

$$K_f = K_P = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \left(\frac{1}{n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^{2-1}$$

Для расчета равновесного превращения будем пользоваться следующей схемой (в дальнейшем ее запись опускается):

Реакция	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
Исходная смесь (моль)	1 0
Равновесная смесь (моль)	$\underbrace{1-x \quad 2x}_{1+x}$

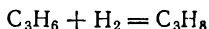
Тогда в соответствии с найденным уравнением

$$K_P = \frac{(2x^2)}{1-x} \cdot \frac{1}{1+x} = \frac{4x^2}{1-x^2}$$

Подставляя приведенное в условии значение $x = 0,11$, получаем

$$K_P = \frac{4 \cdot 0,11^2}{1 - 0,11^2} = \frac{0,0484}{0,9879} = 0,049$$

2. Для реакции гидрирования пропилена



предложено уравнение

$$\lg K_P = \frac{5660}{T} - 2,961 \lg T + 0,7668 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,19$$

Найти содержание пропана в равновесной смеси при $T = 800$ и $P = 1$. Расчет произвести, исходя из следующего:

1) исходная смесь состоит из 1 моль пропилена и 1 моль водорода;

2) в равновесной смеси содержится $(1-x)$ моль пропана ($\sum n_i = 1$).

Сравнить результат расчета с наиболее надежным значением $\lg K_P = 1,1911$ и показать, что оно не зависит от способа вычисления.

Решение. Расчет сводим в табл. 23.

Таблица 23

	Первый вариант расчета	Второй вариант расчета
$n_{C_3H_6}$	$1 - x$	$x/2$
n_{H_2}	$1 - x$	$x/2$
$n_{C_3H_8}$	x	$1 - x$
$\sum n_i$	$2 - x$	1
$P_{C_3H_6}$	$\frac{(1 - x) P}{2 - x}$	$\frac{xP}{2}$
P_{H_2}	$\frac{(1 - x) P}{2 - x}$	$\frac{xP}{2}$
$P_{C_3H_8}$	$\frac{xP}{2 - x}$	$(1 - x) P$
K_P	$\frac{x(2 - x)}{(1 - x)^2 P}$	$\frac{4(1 - x)}{x^2 P}$
x	$\frac{(PK_P + 1) \pm \sqrt{PK_P + 1}}{PK_P + 1}$	$\frac{-2 \pm 2 \sqrt{PK_P + 1}}{PK_P}$

Затем определяем K_P при $T = 800$:

$$\lg K_P = \frac{5660}{800} - 2,961 \lg 800 + 0,7668 \cdot 10^{-3} \cdot 800 - 0,1764 \cdot 10^{-6} \cdot 800^2 + 2,19 =$$

$$= 7,075 - 8,596 + 0,6134 - 0,1129 + 2,19 = 1,1695$$

$$K_P = 14,77$$

Удовлетворительное совпадение со значением, приведенным в условии примера (расхождение составляет 4,9%), свидетельствует о точности уравнения.

Подставляя в найденные для x уравнения (см. табл. 23) значения $K_P = 14,77$ и $P = 1$, получаем:

$$1) x = \frac{(1 \cdot 14,77 + 1) - \sqrt{1 \cdot 14,77 + 1}}{1 \cdot 14,77 + 1} = \frac{15,77 - 3,97}{15,77} = 0,7482$$

т. е. в равновесной смеси будет

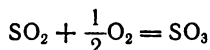
$$\frac{0,7482}{2 - 0,7482} \cdot 100 = \frac{74,82}{1,2518} = 59,8\% \text{C}_3\text{H}_8$$

$$2) \ x = \frac{-2 + 2\sqrt{1 \cdot 14,77 + 1}}{1 \cdot 14,77} = \frac{-2 + 2 \cdot 3,97}{14,77} = 0,4022$$

т. е. в равновесной смеси будет $(1 - 0,4022) \cdot 100 = 59,8\% \text{C}_3\text{H}_8$.

Как и следовало ожидать, результат расчета не зависит от метода вычисления.

3. При какой температуре теоретический выход серного ангидрида по реакции



будет равен 90%, если в исходном газе содержится 6% SO_2 и 12% O_2 и $P = 1$?

Для расчета воспользоваться приближенным уравнением

$$\Delta G^\circ = -22\,600 + 21,4 \cdot T$$

Решение. Равновесные парциальные давления равны:

$$P_{\text{SO}_3} = (P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}} \cdot y$$

$$P_{\text{SO}_2} = (P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}} - y (P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}}$$

$$P_{\text{O}_2} = (P_{\text{O}_2})_{\text{нач}} - 0,5y (P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}}$$

где y — степень окисления в момент равновесия, а индекс «нач» обозначает начальное состояние смеси.

Так как при $P = 1$ $K_p = 1$, то

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}} = \frac{(P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}} \cdot y}{(P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}} (1 - y) [(P_{\text{O}_2})_{\text{нач}} - 0,5y (P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}}]^{0,5}}$$

или

$$K_p = \frac{0,06 \cdot 0,9}{0,06 \cdot (1 - 0,9) (0,12 - 0,5 \cdot 0,9 \cdot 0,06)^{0,5}} = \frac{0,9}{0,1 \cdot 0,305} = 29,5$$

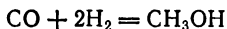
По уравнению (IX, 3)

$$\Delta G^\circ = -4,575T \lg 29,5 \approx -6,725T$$

В соответствии с приведенным в условии уравнением $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ получим

$$-6,725T = -22\,600 + 21,4T, \text{ откуда } T = \frac{22\,600}{28,125} = 803,6$$

4. Найти выход метанола при $t = 390$ и $P = 300$ по реакции



если $\Delta G_{663,2}^\circ \approx 14\,700$; критические параметры заимствовать из Приложения VIII.

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 3)

$$14700 = -4,575 \cdot 663,2 \lg K$$

откуда

$$\lg K = -4,845 = \bar{5},155 \quad \text{и} \quad K = 1,43 \cdot 10^{-5}$$

Величину K_γ определяем по значениям π и τ^* (см. Приложение IX).

Вещество	CO	H ₂	CH ₃ OH
π	8,67	14,4	3,81
τ	4,93	16,1	1,29
γ	1,143	1,103	0,604

Поэтому

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^2} = \frac{0,604}{1,143 \cdot 1,103^2} = 0,434$$

В соответствии с уравнением (X, 1)

$$1,43 \cdot 10^{-5} = 0,434 \frac{x}{(1-x)(2-2x)^2} \left(\frac{300}{3-2x} \right)^{1-3}$$

или

$$\frac{x(3-2x)^2}{(1-x)(2-2x)^2} = 2,97$$

x определяем методом подбора:

$$x = 0,5; \quad \frac{0,5 \cdot 2^2}{0,5 \cdot 1^2} = 4,0 \neq 2,97$$

$$x = 0,4; \quad \frac{0,4 \cdot 2,2^2}{0,6 \cdot 1,2^2} = 2,24 \neq 2,97$$

$$x = 0,45; \quad \frac{0,45 \cdot 2,1^2}{0,55 \cdot 1,1^2} = 2,98 \approx 2,97$$

Окончательно принимаем $x = 0,45$.

Следовательно, выход метанола равен

$$\frac{0,45}{3 - 2 \cdot 0,45} \cdot 100 = 21\%$$

5. Коэффициент активности компонента газовой смеси (γ_i) предложено рассчитывать, исходя из уравнения (IV, 2). Тогда, сочетая уравнение

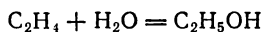
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

и уравнение (IV, 2), получим

$$\ln \gamma_i = \frac{9\pi_i}{128\tau_i} \left(1 - \frac{6}{\tau_i^2} \right)$$

* Для H₂ берем $P_{\text{кр}} + 8$ и $T_{\text{кр}} + 8$.

Вычислить при помощи этого уравнения величину K_v для реакции



при $t = 350$ и $P = 100$ и определить K_P , если $K_f = 0,00135$.

Результат расчета сравнить со значением $K_P = 0,00149$.

Решение. В соответствии с приведенным в условии примера уравнением и значениями $t_{кр}$ и $P_{кр}$ (Приложение VIII):

$$\lg \gamma_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 282,9}{2,303 \cdot 128 \cdot 50,8 \cdot 623,2} \left(1 - \frac{6 \cdot 282,9^2}{623,2^2} \right) = -0,00645 = \bar{1},99355$$

$$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,985.$$

$$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 647,3}{2,303 \cdot 128 \cdot 218,5 \cdot 623,2} \left(1 - \frac{6 \cdot 647,3^2}{623,2^2} \right) = -0,07943 = \bar{1},92057$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,833.$$

$$\lg \gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 516,2}{2,303 \cdot 128 \cdot 63,1 \cdot 623,2} \left(1 - \frac{6 \cdot 516,2^2}{623,2^2} \right) = -0,1249 = \bar{1},8751$$

$$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,750.$$

Поэтому

$$K_v = \frac{0,750}{0,985 \cdot 0,833} = 0,914 \quad \text{и} \quad K_P = \frac{K_f}{K_v} = \frac{0,00135}{0,914} = 0,001477$$

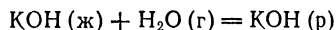
Расхождение между рекомендованным и найденным значением K_P составляет 0,9%.

6. При изучении давления насыщенного водяного пара над расплавленными щелочами (KOH и NaOH) в присутствии карбонатов и хлоридов щелочных металлов получены для исходного сплава состава 93% KOH + 7% K_2CO_3 следующие данные:

P , мм	200	200	200	500	500	500	500
t	340	360	380	340	360	380	400
H_2O , %	6,64	4,95	3,50	10,59	8,48	6,78	5,56

Определить теплоту гидратации едкого кали водяным паром до содержания воды 6%.

Решение. В уравнении $\lg K = \varphi(1/T)$ для реакции



заменяем отношение K_2/K_1 отношением давлений насыщенного пара при одинаковом содержании воды в каустике (6%). Последнюю величину находим, построив в координатах температура — содержание влаги изобары $P_1 = 200$ мм и $P_2 = 500$ мм. Тогда

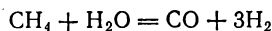
$$\lg \frac{500}{200} = \frac{\Delta H}{4,575} \left(\frac{1}{620} - \frac{1}{664} \right)$$

откуда

$$\Delta H = \frac{4,575 \cdot 0,39794 \cdot 620 \cdot 664}{44} = 17\,030$$

Задачи

1. Решить пример 2 (стр. 246), приняв, что
 - а) исходная система состоит из 1 моль пропана;
 - б) в равновесной смеси содержится x моль пропана ($\sum n_i = 1$).
2. Расчет показывает, что при нагревании стехиометрической смеси метана и водяного пара до $T = 1100$ ($P = 1$) при условии протекания реакции



в равновесной смеси должно содержаться 72,43% H_2 .

Определить константу равновесия этой реакции.

3. Пользуясь данными, приведенными в условии и решении примера 5 (стр. 249), найти равновесное содержание спирта в водно-спиртовом конденсате, образующемся после охлаждения продуктов гидратации этилена.

4. Равновесная концентрация NO при окислении азота воздухом равна:

T	2400	3000
NO, объемн. %	1,50	3,57

1. Найти константу равновесия при указанных температурах.
2. Вычислить тепловой эффект реакции в интервале 2400—3000 °C и сравнить с $\Delta H_{298}^\circ = 21600$. Какой вывод можно сделать из сопоставления найденного значения ΔH° с ΔH_{298}° ?

5. Степень диссоциации водяного пара



и двуокиси углерода



при $T = 1500$ соответственно равна $2,21 \cdot 10^{-4}$ и $4,8 \cdot 10^{-4}$.

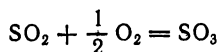
Найти константу равновесия реакции



при $T = 1500$.

Результат сравнить с табличным значением (0,37).

6. Для реакции



предложено уравнение

$$\Delta G^\circ = -21055,7 + 5,618T \ln T - 10,4575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,21058 \cdot 10^{-6} T^3 - 11,3653T$$

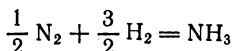
Определить выход SO_3 при взаимодействии стехиометрической смеси SO_2 и O_2 , если $P = 1$ и $T = 700$.

7. Пользуясь результатом решения задачи 6:

1) определить равновесный состав газа и степень превращения сернистого ангидрида в серный ангидрид при $P = 1$ и $T = 700$, если реакционная смесь состоит из 7% сернистого ангидрида, 11% кислорода и 82% азота;

2) определить состав газа для случая, когда степень превращения будет равна 0,9.

8. Найти выход аммиака по реакции

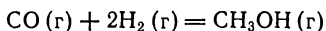


если соотношение газов в смеси стехиометрическое, а в колонне поддерживается $T = 750$ и $P = 400$.

Для расчета воспользоваться рис. 62 и уравнением

$$\Delta G^\circ = -9070 + 17,388T \lg T - 3,978 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 24,55T$$

9. По результатам вычислений фугитивности компонента смеси [с помощью уравнения (IV, 3)] было рассчитано равновесие

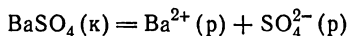


Расчет дал следующие результаты ($P = 100$; $t = 250$; $[\text{H}_2]:[\text{CO}] = 2:1$):

$N_{\text{CH}_3\text{OH}} \dots \dots \dots$	0,91	0,636	0,4
$\frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}^2} \cdot 10^{-4} \dots \dots$	42,22	13,40	6,585

Определить на основании этих данных равновесный выход метанола при указанных условиях. Результат сопоставить с экспериментальной величиной, равной 69,1 мол. %.

10. Для реакции



константа равновесия при $t = 25$ равна $4,16 \cdot 10^{-7}$ [см. решение задачи 10 (стр. 243)].

Определить растворимость BaSO_4 в воде при $t = 25$.

Для расчета воспользоваться значением γ_{\pm} , найденным по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z^+ z^- \sqrt{\mu}$$

где z^+ и z^- — заряды ионов; μ — ионная сила.

Результат сравнить с экспериментальным значением $m_{298} = 9,57 \cdot 10^{-6}$.

11. При изучении диссоциации паров уксусной кислоты и равновесия между ее водными растворами и их парами получены следующие значения парциального давления пара мономера (P_1) и димера (P_2):

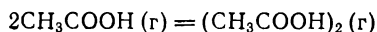
при $t = 80,09$

P_1 , мм	9,0	16,0	20,2	28,0	38,0	54,9	56,1
P_2 , мм	3,3	9,0	18,0	33,0	59,6	117,0	152,2

при $t = 42,00$

P_1 , мм	1,1	2,7	4,2	4,4	4,6	6,5
P_2 , мм	0,8	3,9	7,0	13,9	26,2	32,0

Определить: 1) теплоту ассоциации уксусной кислоты



2) соотношение между ассоциированными и неассоциированными молекулами при $t = 30$.

2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИИ

Влияние различных факторов на степень полноты реакции определяется на основании уравнения (X, 1). Переписав его в виде

$$\frac{n_R^r \cdot n_S^s \dots}{n_B^b \cdot n_C^c \dots} = \frac{K}{K_V} \left(\frac{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин}}}{P} \right)^{\Delta n} \quad (\text{X}, 3)$$

приходим к выводу, что:

1) повышение температуры благоприятствует течению эндотермической реакции [так как в соответствии с уравнением (X, 3) K увеличивается с температурой] и уменьшает выход продуктов экзотермической реакции. При высоких давлениях следует учитывать также влияние температуры на K_V ;

2) давление смещает равновесие в сторону уменьшения объема;

3) инертный газ оказывает влияние, противоположное влиянию давления при неизменном составе смеси (т. е. смещает равновесие в сторону увеличения объема).

Избыток компонентов увеличивает выход веществ, стоящих в уравнении реакции по другую сторону равенства.

Рассмотренный вопрос тесно связан с вопросом о направлении процесса, которое определяется знаком ΔG ; если при данных условиях $\Delta G < 0$, то реакция возможна; если $\Delta G > 0$, то реакция неосуществима; при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии.

Зная величину ΔG° или K (см. гл. IX), можно вычислить ΔG по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \quad (\text{X}, 4)$$

Примеры

1. Пользуясь результатом решения примера 1 предыдущего раздела (стр. 246), определить:

1) на сколько увеличится степень диссоциации азотноватого ангидрида при $t = 0$, если давление снизить с $P = 1$ до $P = 0,8$;

2) до какого давления надо сжать смесь, чтобы при $t = 0$ степень диссоциации достигла 8%.

При расчете допустить, что K_P не зависит от давления.

Решение. 1. В соответствии с результатом решения указанного примера

$$0,049 = \frac{4x^2}{1 - x^2} \cdot P \quad (a)$$

и при $P = 0,8$

$$\frac{4x^2}{1 - x^2} = 0,0612$$

откуда

$$x = \sqrt{\frac{0,0612}{4,0612}} = 0,123$$

т. е. степень диссоциации возрастет на 11,8%.

2. Подставляя в уравнение (a) $x = 0,08$, получаем

$$0,049 = \frac{4 \cdot 0,08^2}{1 - 0,05^2} \cdot P = \frac{0,0256 \cdot P}{0,9975}$$

откуда

$$P = \frac{0,049 \cdot 0,9975}{0,0256} \approx 1,9$$

2. Обсудить влияние присутствия инертного газа на равновесие синтеза аммиака. Расчеты произвести для $N_{\text{ин}} = 0,08; 0,20; 0,40$, считая во всех случаях $[H_2]:[N_2] = 3:1$, $P = 300$ и $T = 750$. В указанных условиях $K_V = 0,75$ и $K = 0,00494$ [см. задачу 8 (стр. 252) и рис. 62].

Решение. Если расчет вести на 2 моль исходной смеси, то в данном случае в соответствии с уравнением (X, 3)

$$\frac{x(2-x)}{(a-0,5x)^{0,5}(b-1,5x)^{1,5}} = \frac{0,00494 \cdot 300}{0,75} = 1,976$$

где a — число молей азота в 2 моль смеси; b — число молей водорода в 2 моль смеси.

Если $N_{\text{ин}} = 0,08$, то

$$\frac{x(2-x)}{(0,46-0,5x)^{0,5}(1,38-1,5x)^{1,5}} = 1,976$$

откуда

$$x \approx 0,42,$$

что отвечает

$$\frac{0,42 \cdot 100}{2 - 0,42} = 26,6\% \text{NH}_3$$

Для $N_{\text{ин}} = 0,20$ и $N_{\text{ин}} = 0,40$ аналогичным путем получаем соответственно 20,5 и 12,4% NH_3 .

3. Пользуясь данными, приведенными в условии и решении примера 4 (стр. 248), обсудить влияние избытка водорода на течение реакции синтеза метанола. Расчеты произвести для $[\text{H}_2]:[\text{CO}] = 3:1, 4:1$ и $5:1$.

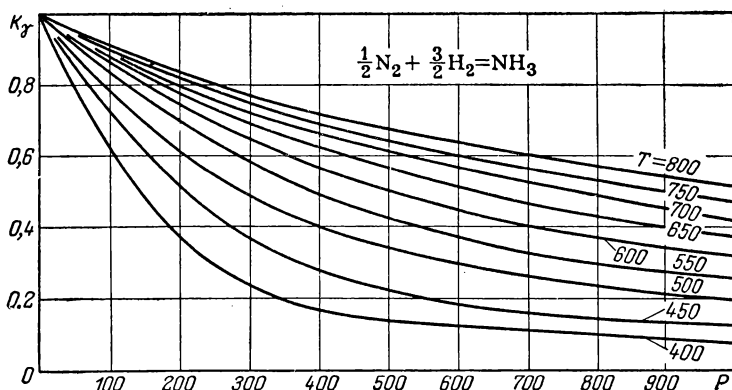


Рис. 62.

Решение. Обозначим через m число молей H_2 на 1 моль CO . Тогда уравнение (X, 1) в соответствии с данными, найденными при решении указанного примера, примет следующий вид:

$$1,43 \cdot 10^{-5} = 0,434 \frac{x}{(1-x)(m-2x)^2} \left(\frac{300}{1+m-2x} \right)^{1-3}$$

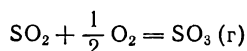
или

$$\frac{x(1+m-2x)^2}{(1-x)(m-x)^2} = 2,97$$

Подставляя в это уравнение последовательно $m = 3, 4$ и 5 , методом подбора находим следующие значения x и процентное содержание метанола:

m	3	4	5
x	0,558	0,616	0,648
$\text{CH}_3\text{OH}, \%$	19,35	16,35	13,878

4. Показать, что для реакции



степень окисления в равновесной смеси сернистого ангидрида в серный ангидрид равна

$$y = \frac{K_P \cdot P_{O_2}^{0.5}}{1 + K_P \cdot P_{O_2}^{0.5}}$$

Какие выводы можно сделать из этого уравнения?

Решение. Из уравнения

$$K_P = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}$$

следует:

$$\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} = \frac{1}{K_P \cdot P_{O_2}^{0.5}} \quad \text{и} \quad \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} + 1 = \frac{1}{K_P \cdot P_{O_2}^{0.5}} + 1$$

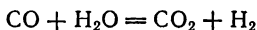
откуда получаем искомое уравнение

$$\frac{P_{SO_2} + P_{SO_3}}{P_{SO_3}} = \frac{1 + K_P \cdot P_{O_2}^{0.5}}{K_P \cdot P_{O_2}^{0.5}}$$

Из найденного уравнения следует, что выход серного ангидрида тем больше зависит от содержания кислорода в равновесной смеси, чем выше температура (так как с ростом температуры константа равновесия уменьшается). При низкой температуре, когда $K_P \gg n_{O_2}$, $y \rightarrow 1$ независимо от значения P_{O_2} .

Поэтому если, например, проводить процесс в две стадии — при $t = 575$ и при $t = 450$ и использовать углистый колчедан (что приведет к уменьшению содержания O_2), то при $t = 450$, даже при большом содержании угля, выход серного ангидрида уменьшится незначительно (при 8% C — на 0,8%); при $t = 575$ выход уменьшается существенно (при 8% C — на 5,4%).

5. Показать на примере реакции



что максимальная концентрация продуктов реакции будет получена при стехиометрическом соотношении между исходными веществами.

Решение. Допустим, что в 1 моль равновесной смеси мольные доли окиси углерода, водяного пара, двуокиси углерода, водорода и инертного газа равны N_{CO} , N_{H_2O} , N_{CO_2} , N_{H_2} и $N_{ин}$. Введем обозначение

$$\frac{N_{H_2O}}{N_{CO}} = r$$

Тогда

$$\frac{N_{H_2O}}{r} + N_{H_2O} = 1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин}$$

откуда

$$N_{H_2O} + rN_{H_2O} = r(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин})$$

Поэтому

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{r}{1+r} (1 - N_{\text{CO}_2} - N_{\text{H}_2} - N_{\text{ин}})$$

и

$$N_{\text{CO}} = \frac{1}{1+r} (1 - N_{\text{CO}_2} - N_{\text{H}_2} - N_{\text{ин}})$$

На основании найденных значений N_i константа равновесия рассмотренной реакции равна

$$K = \frac{N_{\text{CO}_2} \cdot N_{\text{H}_2} (1+r)^2}{(1 - N_{\text{CO}_2} - N_{\text{H}_2} - N_{\text{ин}})^2 \cdot r}$$

или

$$y = \frac{r}{(1+r)^2} = \frac{N_{\text{CO}_2} \cdot N_{\text{H}_2}}{(1 - N_{\text{CO}_2} - N_{\text{H}_2} - N_{\text{ин}})^2 \cdot K}$$

и

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{(1+r)^2 - 2r(1+r)}{(1+r)^4} = \frac{1-r}{(1+r)^3}$$

Приравнявая производную нулю, находим

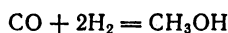
$$r = 1$$

Так как

$$\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} = \frac{(1+r)^3 - (1-r) \cdot 3(1+r)^2}{(1+r)^6} < 0$$

то при $r = 1$ выход продуктов реакции будет максимальным.

6. Если принять $\sum n = 1$ и $K_v = 1$, то для реакции



$$\frac{4K_p \cdot P^2}{3^3} = \frac{x}{\left[1 - x - \frac{i}{1 - 3Mlx/A}\right]^3} \quad (\text{a})$$

и

$$C = 1,43 Ml \cdot x \quad (\text{б})$$

В этих уравнениях:

x — доля метанола в равновесной смеси; A — объем вновь поступающего газа, м^3 ; M — объем циркулирующего газа, м^3 ; i — доля инертного газа в равновесной смеси; l — отношение практического выхода к теоретическому; C — практический выход метанола, кг.

Показать справедливость уравнения (а). Считать, что содержание инертных газов в реакционном газе и в продуктах взаимодействия одинаково (это допущение приводит к незначительной ошибке, так как фактическое содержание метанола в реакционной смеси составляет несколько процентов).

Решение. Обозначим через d долю инертного газа; тогда

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = xP; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{2}{3}(1-x-d)P$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{1}{3}(1-x-d)P; \quad P_{\text{ин}} = d \cdot P$$

$$K_P = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = \frac{x \cdot P}{\frac{1}{3}(1-x-d)P \cdot \frac{2^2}{3^2}(1-x-d)^2 P^2} = \frac{3^3 \cdot x}{4(1-x-d)^3 P^2}$$

или

$$\frac{K_P \cdot P^2 \cdot 4}{3^3} = \frac{x}{(1-x-d)^3} \quad (\text{в})$$

Так как из трех молекул получается одна, то на 1 моль метанола расходуется

$$\frac{3 \cdot 22,4}{32,0} C = 2,1C \text{ м}^3 \text{ смеси}$$

Из системы будет выводиться

$$A - 2,1C \text{ м}^3$$

Баланс инертного газа выразится следующим образом:

$$A \cdot i = (A - 2,1C) d \quad \text{или} \quad d = \frac{A}{A - 2,1C}$$

Так как 1 м³ метанола весит $32,0/22,4 = 1,43$ кг, получим

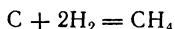
$$C = 1,43 Ml \cdot x$$

т. е. уравнение (б). Поэтому доля инертного газа в смеси равна

$$d = \frac{A \cdot i}{A - 2,1 \cdot 1,43 \cdot Ml \cdot x} = \frac{i}{1 - 3 Ml x / A}$$

Подставляя это значение в уравнение (в), получим уравнение (а).

7. Для реакции



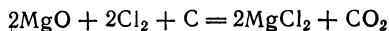
$\Delta G_{1000}^\circ = 4610$. Возможно ли образование метана при $T = 1000$. и $P = 1$, если газ, вступающий в соприкосновение с углеродом, состоит из 10% CH_4 , 80% H_2 и 10% N_2 ?

Решение. В соответствии с уравнением (X, 4)

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} + \Delta G^\circ = 4,575 \cdot 1000 \lg \frac{0,1}{0,8^2} + 4610 = -3690 + 4610 = 920$$

Так как $\Delta G > 0$, то предполагаемая реакция неосуществима; будет происходить крекинг метана.

8. Установлено, что реакция



протекает при температуре 200—300 °С в направлении образования безводного хлористого магния.

Обосновать этот факт термодинамически при помощи следующих данных:

Вещество	MgO	Cl ₂	C	MgCl ₂	CO ₂
ΔH_{298}°	—146 100	0	0	—153 300	—94 030
S_{298}°	6,55	53,31	1,40	21,4	51,08

Решение. Для указанной реакции

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2(-153\,300) + (-94\,030) - 2(-146\,100) = -108\,430$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot 21,4 + 51,08 - 2 \cdot 6,55 - 2 \cdot 53,31 - 1,40 = -27,24$$

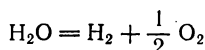
Поэтому в соответствии с уравнением (IX, 19)

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -108\,430 - 298,2(-27,24) = -100\,310$$

Несмотря на то, что найденное значение относится к стандартным условиям (в течение всего процесса $P_{\text{Cl}_2} = 1$ и $P_{\text{CO}_2} = 1$), оно очень мало; поэтому можно считать, что реакция осуществима практически в любых условиях. Расчет произведен для $t = 25$, но это также несущественно, так как температурный интервал невелик (~ 250), и хотя реакция экзотермическая, ΔG° при $t = 200 \div 300$ будет мало отличаться от ΔG_{298}° .

Задачи

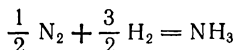
1. Для реакции



$$\lg(K)_{2400} = -2,41.$$

До какого значения надо повысить давление, чтобы степень диссоциации водяного пара уменьшилась вдвое, если вначале $P = 0,5$?

2. Обсудить влияние давления на реакцию синтеза аммиака



если поступающая в колонну синтеза смесь состоит из 25% N_2 и 75% H_2 и температура поддерживается равной 750 °К. Для расчета воспользоваться графиком $K_y = \varphi(P, T)$ (рис. 62) и результатами решения задачи 8 (стр. 252).

Расчет произвести в интервале 100—900 атм через каждые 200 атм.

Какие выводы можно сделать из сопоставления результатов решения настоящей задачи и примера 2?

3. Показать, что доля вновь образующегося аммиака в смеси равна

$$N_{\text{NH}_3}'' = \frac{N_{\text{NH}_3}'' - N_{\text{NH}_3}'}{1 + N_{\text{NH}_3}'} \quad (\text{a})$$

а доля инертного газа

$$N_{\text{ин}}'' = \frac{N_{\text{ин}}' (1 + N_{\text{NH}_3}'')}{1 + N_{\text{NH}_3}'} \quad (\text{б})$$

и концентрации водорода и азота равны

$$N_{\text{H}_2}'' = \frac{N_{\text{H}_2}' (1 + N_{\text{NH}_3}'') - 1,5 (N_{\text{NH}_3}'' - N_{\text{NH}_3}')}{1 + N_{\text{NH}_3}'}$$

и

$$N_{\text{N}_2}'' = \frac{N_{\text{H}_2}' (1 + N_{\text{NH}_3}'') - 0,5 (N_{\text{NH}_3}'' - N_{\text{NH}_3}')}{1 + N_{\text{NH}_3}'} \quad (\text{в})$$

В этих уравнениях индексы (') и (') относятся соответственно к начальному и конечному составам смеси.

4. Газ, поступающий в колонну синтеза, имеет следующий состав (%): H_2 — 70; N_2 — 24,5; NH_3 — 3,5 и CH_4 — 2; после реакции в смеси содержится 17% NH_3 .

Пользуясь уравнением, выведенным при решении задачи 3, найти: 1) содержание (%) вновь образовавшегося аммиака; 2) увеличение содержания инертного газа; 3) изменение соотношения $[\text{H}_2]:[\text{N}_2]$. Каким образом можно было бы увеличить соотношение $[\text{H}_2]:[\text{N}_2]$?

5. На основании результатов решения задачи 1 определить, какое количество водорода надо добавить к 1 моль пара, чтобы при $P = 0,5$ степень диссоциации понизилась до 0,015.

6. По результатам решения примера 3 (стр. 248) определить возможность достижения указанного в нем выхода серного ангидрида, если газ будет содержать 7% SO_2 и 11% O_2 .

7. Полуводной газ, состоящий из 34% окиси углерода, 36% водорода, 7% двуокиси углерода и 23% азота с метаном, подвергается конверсии при $P = 1$ и $T = 800$.

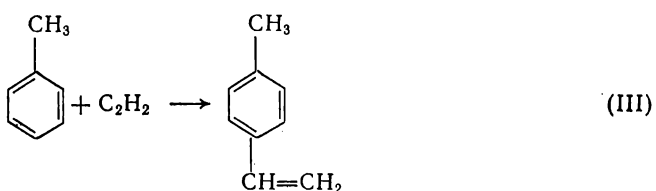
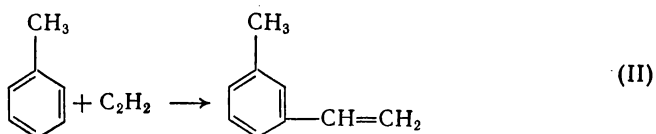
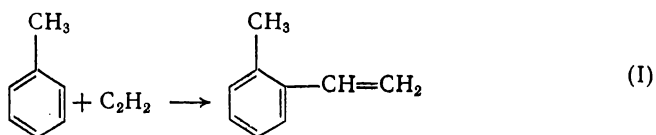
Найти расход водяного пара, обеспечивающий конверсию окиси углерода на 94%, если $(K_P)_{800} = 4,038$.

8. При помощи уравнения, найденного при решении примера 6, определить равновесную концентрацию метанола, если при $t = 390$ и $P = 300$ $K = 1,43 \cdot 10^{-5}$; $K_\gamma = 0,434$; $i = 0,1$; $l = 0,50$ и $M/A = 5$.

Результат сравнить с результатом решения задачи 9 (стр. 252).

9. Определить давление, необходимое для осуществления реакции синтеза метана в условиях примера 7.

10. При алкилировании толуола ацетиленом образуются метилстиролы:



На основании приведенных в табл. 24 значений $\lg(K_P)_I$, $\lg(K_P)_{II}$ и $\lg(K_P)_{III}$ определить степень превращения ацетилена по этим реакциям при $T = 600, 700$ и 900 и при $P = 1$, приняв исходное соотношение [толуол]:[ацетилен] = 1:1.

Таблица 24

T	lg K _P для реакций:		
	(I)	(II)	(III)
600	6,6136	7,1746	6,9416
700	4,6526	5,1776	4,9336
800	3,1726	3,6696	3,4186
900	2,0223	2,4993	2,2413

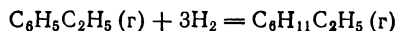
1. До какой температуры эти реакции протекают практически до конца?

2. Как влияет повышение давления на эту температуру?

3. Какой вид будет иметь уравнение зависимости выхода метилстирола от давления, если в исходной смеси содержится m моль C_7H_8 и n моль C_2H_2 ?

11. Изменится ли направление реакции, рассмотренной в примере 7, если в первоначально взятой смеси при неизменном соотношении [водород]:[метан] содержание азота увеличится до 55%?

12. На основании исследования реакции

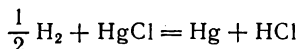


проведенного в интервале 232—292 °C, предложено уравнение

$$\lg K = \frac{9\,620}{T} - 18,041$$

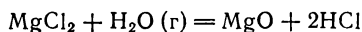
Найти температуру, при которой осуществима эта реакция, если $P = 1$ и первоначальная газовая смесь состоит из 10% этилбензола, 50% водорода и 40% этилциклогексана.

13. В гальваническом элементе протекает реакция



Определить направление реакции и вычислить ΔG_{298}° , если при $t = 25$ $P_{\text{H}_2} = 0,9$ и $P_{\text{HCl}} = 0,01$ э. д. с. равна 0,011 В.

14. Обсудить возможность получения HCl по реакции



если

$$(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{MgCl}_2} = -141\,500, \quad (\Delta G_{298}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^\text{г} = -54\,635$$

$$(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{MgO}} = -136\,400 \text{ и } (\Delta G_{298}^\circ)_{\text{HCl}} = -22\,740$$

3. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ СЛОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ

Расчет равновесия сложных процессов (одновременно протекающие реакции) осуществляется совместным решением уравнений, определяющих константы равновесия всех реакций. Для упрощения расчета предварительно исключают те реакции, для которых константы равновесия или очень малы или очень велики.

Примеры

1. Определить состав равновесной смеси при $T = 800$ в процессе изомеризации нормального пентана; учесть возможность протекания реакций



и



Принять, что при $T = 800$ $\Delta G_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^\circ = 58\,770$, $\Delta G_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^\circ = 57\,840$ и $\Delta G_{\text{C}(\text{CH}_3)_4}^\circ = 61\,930$.

Решение. В соответствии с приведенными значениями ΔG° находим

$$\Delta G_{\text{I}}^\circ = 57\,840 - 58\,770 = -930; \quad \Delta G_{\text{II}}^\circ = 61\,930 - 58\,770 = 3\,160$$

откуда

$$\lg K_{\text{I}} = -\frac{-930}{4,575 \cdot 800} = 0,2541; \quad K_{\text{I}} = 1,795$$

и

$$\lg K_{II} = -\frac{3160}{4,575 \cdot 800} = -0,8634; \quad K_{II} = 0,137$$

Будем исходить из 1 моль равновесной смеси, которая состоит из x моль *изо*-пентана, y моль неопентана и $(1-x-y)$ моль пентана. Тогда

$$K_I = \frac{P_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}}{P_{\text{C}_5\text{H}_{12}}} = \frac{x \cdot P}{(1-x-y)P} \quad (\text{а})$$

$$\frac{x}{1-x-y} = 1,795$$

и

$$K_{II} = \frac{P \cdot y}{(1-x-y)P} \quad (\text{б})$$

$$\frac{y}{1-x-y} = 0,137$$

Полученную систему уравнений можно решить обычным путем. Однако для упрощения расчетов делают преобразование; введем обозначения:

$$x + y = u \quad \text{и} \quad 1 - x - y = 1 - u$$

Тогда уравнения (а) и (б) примут вид:

$$K_I = \frac{x}{1-u}; \quad K_{II} = \frac{y}{1-u}$$

или

$$K_I (1-u) = x \quad (\text{в})$$

$$K_{II} (1-u) = y \quad (\text{г})$$

откуда

$$(K_{II} + K_I)(1-u) = x + y; \quad u = \frac{K_I + K_{II}}{K_I + K_{II} + 1}$$

В условиях данного примера

$$u = \frac{1,795 + 0,137}{1,795 + 0,137 + 1} = \frac{1,932}{2,932} = 0,659$$

и в соответствии с уравнениями (в) и (г)

$$x = 1,795(1 - 0,659) = 0,612; \quad y = 0,137(1 - 0,659) = 0,0467$$

Следовательно, в равновесной смеси будет 61,2% *изо*-пентана, 4,7% неопентана и 34,1% пентана.

2. Найти равновесный состав газовой смеси, образующейся в результате конверсии метана водяным паром при $T = 900$, $P = 1$ и $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{CH}_4] = 4:1$. При решении обсудить возможность

протекания следующих реакций:



Для расчета воспользоваться следующими данными:

Реакция	I	II	III	IV	V
K_p	1,306	2,879	3,077	2,356	2,204
Реакция	VI	VII	VIII	IX	X
K_p	5,192	$1,080 \cdot 10^{-23}$	$7,491 \cdot 10^{-12}$	$1,442 \cdot 10^{-12}$	$3,180 \cdot 10^{-12}$

Считать, что при избытке водяного пара углерод не выделяется.

Решение. Расчет упрощается, во-первых, потому, что из десяти реакций независимыми являются четыре; во-вторых, для реакций (VII—X) константы равновесия столь малы, что эти реакции протекают в ничтожной степени. Реакции (III), (IV) и (VI) исключаются по условию. Таким образом, весь расчет можно свести к вычислению равновесия реакций



Обозначим через x число молей CH_4 , прореагировавших по уравнению (I), и через y — число молей CO , прореагировавших по уравнению (V). Тогда

$$n_{\text{CH}_4} = 1 - x$$

$$n_{\text{CO}_2} = y$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 4 - x - y$$

$$n_{\text{H}_2} = 3x + y$$

$$n_{\text{CO}} = x - y$$

$$\sum n_i = 5 + 2x$$

В соответствии с уравнением (X, 1)

$$K_I = 1,306 = \frac{(x-y)(3x+y)^3}{(1-x)(4-x-y)(5+2x)^2} \quad (a)$$

и

$$K_V = 2,204 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(4-x-y)} \quad (б)$$

Расчет осуществляем подбором:

Принимаемое значение x	0,9	0,95	0,92
Величина y из уравнения (б)	0,5677	0,5826	0,5735
Правая часть y уравнения (а)	0,990	2,530	1,368

Интерполяцией находим $x \approx 0,938$ и $y \approx 0,579$. Следовательно, в равновесной смеси будет:

$$\begin{aligned} 1 - 0,938 &= 0,062 \text{ моль} = 0,90\% \text{ CH}_4 \\ 0,579 &\text{ моль} = 8,42\% \text{ CO}_2 \\ 4 - 0,938 - 0,579 &= 2,483 \text{ моль} = 36,11\% \text{ H}_2\text{O} \\ 3 \cdot 0,938 + 0,579 &= 3,393 \text{ моль} = 49,35\% \text{ H}_2 \\ 0,938 - 0,579 &= 0,359 \text{ моль} = 5,22\% \text{ CO} \end{aligned}$$

Всего = 6,876 моль

3. Обсудить возможность фиксации азота при $T = 2000$ и 3500 по реакции



Можно ли пренебречь диссоциацией водорода



которая уменьшает степень использования азота?

Для расчета воспользоваться следующими данными (табл. 25).

Таблица 25

Вещество	S_{298}°	ΔH_{298}°	C_p
N_2	45,79	0	$6,65 + 1,00 \cdot 10^{-3} \cdot T$
H_2	31,23	0	$6,65 + 0,69 \cdot 10^{-3} \cdot T$
C	1,40	0	$2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T^2}$
HCN	48,23	30 900	$10,13 + 2,08 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{2,49 \cdot 10^5}{T^2}$
H	27,40	51 900	4,97

Решение. Найдем уравнение зависимости константы равновесия от температуры для реакции (I):

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 30\,900 - 298,2(48,23 - 0,5 \cdot 45,79 - 0,5 \cdot 31,23 - 1,40) = \\ = 30\,900 - 2\,481 = 28\,419,$$

$$\Delta a = 10,13 - (0,5 \cdot 6,65 + 0,5 \cdot 6,65 + 2,673) = 0,807,$$

$$\Delta b = [2,08 - (0,5 \cdot 1,00 + 0,5 \cdot 0,69 + 2,617)] \cdot 10^{-3} = -1,382 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = [(-2,49) - (-1,169)] \cdot 10^5 = -1,321 \cdot 10^5$$

Поэтому в соответствии с уравнением (II, 24)

$$30\,900 = \Delta H_0^{\circ} + 0,807 \cdot 298,2 - 0,691 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \frac{1,321 \cdot 10^5}{298,2}$$

откуда

$$\Delta H_0^{\circ} = 30\,900 - 240,6 + 61,5 - 443 = 30\,278$$

По уравнению (IX, 7)

$$28\,419 = 30\,278 - 0,807 \cdot 298,2 \cdot 2,303 \cdot 2,47451 + \\ + 0,691 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 - \frac{0,6605 \cdot 10^5}{298,2^2} + 298,2I$$

откуда

$$I = \frac{28\,419 - 30\,278 + 1\,371 - 61,5 + 0,7}{298,2} = -\frac{548,8}{298,2} = -1,84$$

После подстановки в уравнение (IX, 6) искомое уравнение имеет вид

$$\lg K_1 = -\frac{30\,278}{4,575T} + \frac{0,807}{1,987} \lg T - \frac{1,382 \cdot 10^{-3}}{9,150} T + \frac{1,321 \cdot 10^5}{9,150T^2} + \frac{1,84}{4,575}$$

или

$$\lg K_1 = -\frac{6\,618}{T} + 0,406 \lg T - 0,000151T + \frac{14\,437}{T^2} + 0,4022$$

Найдем уравнение зависимости константы равновесия от температуры для реакции (II):

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 103\,800 - 298,2(2 \cdot 27,40 - 31,23) = 96\,770$$

Согласно уравнению (II, 24)

$$103\,800 = \Delta H_0^{\circ} + 3,29 \cdot 298,2 - 0,345 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2$$

откуда

$$\Delta H_0^{\circ} = 103\,800 - 981 + 31 = 102\,850$$

По уравнению (IX, 7)

$$96\,770 = 102\,850 - 3,29 \cdot 298,2 \cdot 2,303 \cdot 2,47451 + 0,345 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + 298,2I$$

откуда

$$I = \frac{96\,770 - 102\,850 + 5\,591 - 31}{298,2} = -\frac{520}{298,2} = -1,744$$

В соответствии с (IX, 6) искомое уравнение имеет вид

$$\lg K_{II} = -\frac{103\,800}{4,575T} + \frac{3,29}{1,987} \lg T - \frac{0,345 \cdot 10^{-3}}{9,150} T + \frac{1,744}{4,575}$$

или

$$\lg K_{II} = -\frac{22\,690}{T} + 1,656 \lg T - 0,0000377T + 0,3812$$

По найденным уравнениям $\lg K = \varphi(T)$ вычисляем константы равновесия.

При $T = 2000$

$$\begin{aligned} \lg K_I &= -\frac{6\,618}{2\,000} + 0,406 \cdot 3,30103 - 0,000151 \cdot 2\,000 + \frac{14\,437}{2\,000^2} + 0,4022 = \\ &= -3,309 + 1,340 - 0,302 + 0,004 + 0,4022 = -1,8648 = \bar{2},1352 \\ K_I &= 0,0137 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg K_{II} &= -\frac{22\,690}{2\,000} + 1,656 \cdot 3,301 - 0,0,377 \cdot 2\,000 + 0,3812 = \\ &= -11,345 + 5,466 - 0,0754 + 0,3812 = -5,5772 = \bar{6},4128 \\ K_{II} &= 2,65 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Из полученных данных следует, что при $T = 2000$ диссоциацию водорода в расчет можно не принимать.

Определяем выход HCN:

$$K_I = \frac{x}{(0,5 - 0,5x)^{0,5} (0,5 - 0,5x)^{0,5}} \quad \text{или} \quad 0,0137 = \frac{x}{0,5 - 0,5x}$$

откуда

$$0,0068 - 0,0068x = x \quad \text{и} \quad x = \frac{0,0068}{1,0068} = 0,00675 \approx 0,7\% \text{ HCN}$$

Производим расчет при $T = 3500$:

$$\begin{aligned} \lg K_I &= -\frac{6\,618}{3\,500} + 0,406 \lg 3\,500 - 0,000151 \cdot 3\,500 + \frac{14\,437}{3\,500^2} + 0,4022 = \\ &= -1,891 + 1,439 - 0,5285 + 0,0012 + 0,4022 = -0,5771 = \bar{1},4229 \\ K_I &= 0,265 \end{aligned}$$

поэтому

$$\begin{aligned} 0,265 &= \frac{x}{0,5 - 0,5x} \quad \text{и} \quad x = \frac{0,1325}{1,1325} = 0,117 = 11,7\% \\ \lg K_{II} &= -\frac{22\,690}{3\,500} + 1,656 \lg 3\,500 - 0,0000377 \cdot 3\,500 + 0,3812 = \\ &= -6,483 + 5,869 - 0,1320 + 0,3812 = -0,3648 = \bar{1},6352 \end{aligned}$$

и

$$K_{II} = 0,432$$

Так как

$$K_{II} = \frac{(2x)^2}{1-x} \left(\frac{P}{1+x} \right)^{2-1} = \frac{4x^2}{1-x^2}$$

то

$$0,432 = \frac{4x^2}{1-x^2} \quad \text{и} \quad 0,432 - 0,432x^2 = 4x^2$$

откуда

$$x = \sqrt{\frac{0,432}{4,432}} = 0,312$$

Следовательно

$$\frac{2 \cdot 0,312}{1 + 0,312} \cdot 100 = \frac{62,4}{1,312} = 47,6\% \text{H}$$

Результат показывает, что при $T = 3500$ диссоциацией водорода пренебречь нельзя. Обозначим через x число молей N_2 , прореагировавших по уравнению (I), и через y — число молей H_2 , прореагировавших по уравнению (II). Тогда для равновесной смеси получим:

$$n_{\text{N}_2} = 0,5 - x$$

$$n_{\text{H}_2} = 0,5 - x - y$$

$$n_{\text{HCN}} = 2x$$

$$n_{\text{H}} = 2y$$

$$\sum n_i = 1 + y$$

Поэтому

$$0,265 = \frac{2x}{\sqrt{0,5-x} \sqrt{0,5-x-y}}$$

и

$$0,432 = \frac{4y^2}{(0,5-y-x)(1+y)}$$

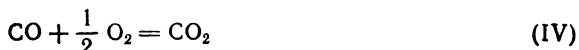
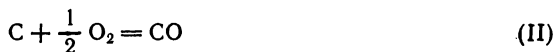
Методом подбора находим

$$x \approx 0,04 \quad \text{и} \quad y \approx 0,187$$

т. е. в равновесной смеси содержится (%): N_2 — 38,8; H_2 — 23,0; HCN — 6,7 и H — 31,5.

Задачи

1. В процессе получения воздушного газа протекают следующие реакции:



Зависимость K_I и K_{II} от температуры можно представить следующими приближенными уравнениями:

$$\lg K_I = \frac{20\,600}{T} + 0,153$$

и

$$\lg K_{II} = \frac{5\,794}{T} + 4,680$$

На основании значений констант равновесия при $T = 600, 800, 1000$ и 1200 сделать выводы о течении рассматриваемого процесса.

2. Процесс изомеризации нормального гептана может протекать по следующим направлениям:

<i>n</i> -гептан	=	2-метилгексан	(I)
<i>n</i> -гептан	=	3-метилгексан	(II)
<i>n</i> -гептан	=	3-этилпентан	(III)
<i>n</i> -гептан	=	2,2-диметилпентан	(IV)
<i>n</i> -гептан	=	2,3-диметилпентан	(V)
<i>n</i> -гептан	=	2,4-диметилпентан	(VI)
<i>n</i> -гептан	=	3,3-диметилпентан	(VII)
<i>n</i> -гептан	=	2,2,3-триметилбутан	(VIII)

На основании спектроскопических данных были найдены следующие константы равновесия этих реакций:

T	400	600	800	T	400	600	800
K_I	3,68	1,77	1,24	K_V	9,57	2,88	1,55
K_{II}	3,87	2,36	1,85	K_{VI}	2,46	0,60	0,30
K_{III}	0,40	0,29	0,25	K_{VII}	3,16	0,80	0,43
K_{IV}	4,73	0,74	0,31	K_{VIII}	2,09	0,38	0,17

Рассчитать состав равновесной смеси и сделать выводы из полученных данных.

3. На основании результатов решения примера 2 проверить справедливость предположения, положенного в основу этого расчета, о невозможности выделения углерода.

4. Для реакции гидрирования гексенов ($P = 1, t = 350 \div 450$)



было предложено уравнение

$$\lg K_p = \frac{6\,366}{T} - 2,961 \lg T + 0,037668T - 0,01764T^2 + 0,11 \quad (a)$$

В данном процессе могут протекать следующие реакции:

1-гексен + H_2	=	<i>n</i> -гексан	(II)
<i>цис</i> -2-гексен + H_2	=	<i>n</i> -гексан	(III)
<i>транс</i> -2-гексен + H_2	=	<i>n</i> -гексан	(IV)
<i>цис</i> -3-гексен + H_2	=	<i>n</i> -гексан	(V)
<i>транс</i> -3-гексен + H_2	=	<i>n</i> -гексан	(VI)

1. Показать, что между константами равновесия реакций (I—VI) существует соотношение

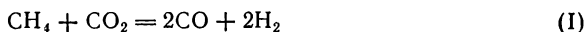
$$\frac{1}{K_I} = \sum_{II}^{VI} \frac{1}{K_{II}}.$$

2. При помощи этого соотношения рассчитать значения $\lg K_P$ при $T = 600, 700$ и 800 ; полученные результаты сравнить с экспериментальными данными. Изобарные потенциалы образования реагентов приведены в табл. 26.

Таблица 26

T	ΔG_T°					
	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1-C ₆ H ₁₂	<i>цис</i> -2-C ₆ H ₁₂	<i>транс</i> -2-C ₆ H ₁₂	<i>цис</i> -3-C ₆ H ₁₂	<i>транс</i> -3-C ₆ H ₁₂
600	43,02	54,57	52,7	52,5	53,7	53,3
700	57,98	66,25	64,5	64,3	65,7	65,2
800	73,08	78,02	76,4	76,3	77,7	77,3

5. Считая, что при конверсии метана двуокисью углерода в присутствии углерода следует учитывать реакции



и



определить состав равновесной смеси при $t = 700$ и 900 , при $[\text{CO}_2]:[\text{CH}_4] = 1:1$ и $5:1$ и $P = 1$ и 20 .

Для расчета воспользоваться следующими данными:

при $t = 700$

$$(K_P)_I = 12,95; \quad (K_P)_{II} = 0,64; \quad (K_P)_{III} = 0,915$$

при $t = 900$

$$(K_P)_I = 2451,7; \quad (K_P)_{II} = 1,35; \quad (K_P)_{III} = 36,5$$

Произвести тот же расчет для конверсии в отсутствие углерода.

На основании полученных результатов сделать вывод о влиянии температуры, соотношения $[\text{CO}_2]:[\text{CH}_4]$ и давления на состав продуктов конверсии.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ *

ГЛАВА I

2. $A = -596$; $A_2 - A_1 = 236$.
3. $t = 24$.
4. $A = -2920$.
5. $\Delta U = 457,9$ ккал/кг, что отличается от табличной величины на 0,5%.
6. 1) $A = 47\,000$ атм·мл; 2) нет, так как расхождение (23%) намного превышает погрешность экспериментальных данных.
7. $U^F = 11\,600$.
8. $A = -529\,500$ кгм/м³ = 1,44 квт·ч/м³ = 1,93 лс·ч/м³ = 687 квт·ч/м³ O₂.
10. $Q = 42,8$ ккал.
11. $Q_V = 781\,100$.

ГЛАВА II

Раздел 1

1. $\Delta H = 10,519$.
2. $\Delta H = -11,21$.
3. $\Delta H = -22,03$.
4. $\Delta H = -73,3$.
5. $\Delta H = -189,60$; $\Delta H = -153,3$.
6. $\Delta H = -483,2$.
7. Нет, так как разность между Q_P и Q_V (0,546 ккал) выходит за пределы точности значений теплот сгорания C и CO.
8. $\Delta H = -2,80$; совпадение в пределах точности опыта.
10. $\Delta H = -820,3$.
11. $\Delta H = -14,179$ (0,6%).
12. $\Delta H = -114,89$; $-39,65$; $-99,73$.
13. $\Delta H = 13,51$ (0,24 ккал; 1,75%).
14. 1) $\Delta H = 6,57$; 2) $\Delta H = 12,13$; 3) $\Delta H = 18,70$.
15. $\Delta H \approx 0,67$.
16. $\Delta H = 1,17$.
17. $\Delta H = 0,45$.
18. $\Delta H = -2,39$.
19. $\Delta H = -188,84$ (4,91 ккал; 2,5%).
20. $\Delta H = -54,300$.
21. $\Delta H = -99,58$ (0,13 ккал; 0,13%).
22. $\Delta H = -24,6$.
23. 1) $\Delta H = 12,49$; 2) $\Delta H = -337,23$.
24. $\Delta H = -30,73$ (0,39 ккал; 1,3%).
25. 2,9 : 1,0.
26. 30 : 130 ккал.
27. 1) 2,83 : 1; 2) 3,11 : 1.

* В скобках указано расхождение между значениями, вычисленными и приведенными в условии задачи.

Раздел 2

1. $\Delta H = -18,6$ (8,1%).
2. $\Delta H = 203,1$ (1,2%).
3. $\Delta H = -117,6$ (4,4%).
4. $\Delta H = 44,5$ (3,3%); $-53,8$ (3,2%).
5. $\Delta H = -101,8$ (1,8%).
6. $\Delta H = -530$ (0,11%).
7. $\Delta H = -537,5$ (0,2%).
8. $\Delta H = -1232,8$.

Раздел 3

1. 246 ккал.
2. Нет, так как расхождение ($\sim 9\%$) лежит за пределами ошибок опыта.
3. $C_p = 17,66 + 2,40 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,16 \cdot 10^5/T^2$; $(C_p)_{500} = 16,80$ (1,1%).
4. $C_p = 20,0$.
5. $C_p = 9,255 + 12,95 \cdot 10^{-3} \cdot T$.
6. $H_{2000} - H_{500} = 12\,100$.
7. $H_{1173} - H_{873} = 26\,875$.
8. $H_T - H_{273} = 8,63T + 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,84 \cdot 10^5/T - 2675$;
 $H_{1000} - H_{273} = 6170$.
9. 1) $H_T - H_{298} = 8,18T + 0,356 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,66 \cdot 10^5/T - 2692$;
 $C_p = 8,18 + 0,712 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,66 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$;
 2) $\Delta H = 2578$.
10. $C_p = 7,904$; $7,907$ (0,03%).
11. $\Delta H = 2076$ (0,4%).
12. 1) $C_p = 8,118$ (0,38%); 2) $C_p = 8,117$ (0,39%).
13. $C_p = 27,15$ (0,6%).
14. 1) $C_p = 4,48 + 170,32 \cdot 10^{-3} \cdot T - 66,13 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$;
 2) $C_p = 66,84$ (3,95%).
15. Цепное строение, так как для C_1 расхождение составляет 0,5%, а для C_2 и C_3 — соответственно 35,3 и 43,9%.
16. $C \approx 0,39$ (1,5%).

Раздел 4

1. $t \approx 2400$.
2. $\Delta t = -300$.
3. $\Delta t = 140$.
4. $t = 450$.
5. $\Delta t = 510$.

Раздел 5

1. $C_p = 7,94$ (1,9%).
2. 1) $\Delta C_p = -4,627 + 31,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 55,47 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$;
 2) $C_p = 6,54$ (0,3).
3. $T \approx 1420$.

4. Тепловой эффект уменьшается с ростом температуры (абсолютная величина его увеличивается, так как в данном случае $\Delta C_P < 0$). Скорость падения ΔH уменьшается, поскольку уменьшается абсолютное значение ΔC_P .

5. $\Delta H = -10\,440$.

6. $Q_V \approx -26\,306$.

7. 1) $\Delta H = 41\,942 - 2,53 \cdot T - 4,1915 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,525 \cdot 10^5}{T}$;

2) 383,4 ккал.

8. $\Delta H = 53\,880$.

9. $\Delta H = 34\,550 + 16,64T - 5,66 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,26 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$;

а) 45 660 кал (70 кал; 0,15 %); б) 45 460 кал (0,18 %);

в) 47 750 кал (4,7 %).

10. $\Delta H = -13\,170$.

ГЛАВА III

Раздел 1

7. $\frac{C_P}{C_V} = 1,384$.

10. $\sim 0006,^\circ$.

11. $\Delta t = ,046$.

12. $\Delta S = 0,537$.

13. $\Delta S = 29,8$.

14. $(\partial S / \partial V)_T = 3,36$ мм/град.

15. $(\partial S / \partial T)_P = 0,0434$.

16. $\Delta S = 0,02325$.

19. $\Delta S = 42,80$.

20. $\Delta S = 0,58$.

21. $\Delta S = 0,038$.

23. $\Delta S = 19,1$.

24. $\Delta S = 10,67$.

25. $V = 2000$ л.

26. $\Delta S = 0,577$.

27. $\Delta S = 10,3$.

28. $\Delta S = -23,6$.

30. $\Delta S = 0,07$.

32. $\Delta S = 3,20$.

33. 1) $\Delta S = 1,377$; 2) $\Delta S = 0$; 3) $\Delta S = 0,688$.

34. $\Delta S \approx 15$.

35. $\Delta S = 0,065$.

36. 1) $A = 198,7$; 2) $T = 345,5$.

37. $\Delta S = 0,031$.

38. $\Delta S = -28,3$.

39. $\Delta S = -25,26$; $A = 5820$.

40. $\Delta S = -7,71$; $S = 14,71$ (0,78 э. е.); $\Delta S = 75,79$.

Раздел 2

3. $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$.

Если известны значения ΔG для данного процесса вдоль изотермы при различных давлениях, то, построив график $\Delta G = \varphi(P)$ и проведя касательную, получим ΔV — изменение объема в процессе при данных P и T .

5. $\Delta F - \Delta G = 0$.
6. 1) $\Delta G = A(P_2 - P_1) + B \ln \frac{P_2 + C}{P_1 + C}$; 2) $\Delta G = 11\,730$.
7. $\Delta G = 20,54$.
8. 1) $\Delta G = -73,84$. Процесс идет слева направо, т. е. устойчивой фазой являются пары бензола; 2) $\Delta G = 0$; 3) $\Delta G = 66,88$. Этот процесс будет идти справа налево, т. е. устойчивой фазой будет жидкий бензол.
9. $\Delta G = -27,8$; $\Delta F = 744$.
10. $A = -410,7$.
11. $\Delta G = -26\,110$; $\Delta F = -25\,820$.
12. $\Delta G = 20\,149$.
13. $\Delta G_{298} \approx \Delta F_{298} = 32,3$. Из того, что $\Delta G_{298} > 0$, следует, что при $t = 25$ устойчивой будет ромбическая сера.
14. $\Delta H = -2352$ (0,3%).
15. $A = -689$; $\Delta U = 0$; $Q = -689$; $\Delta H = 0$; $\Delta S = -1,378$; $\Delta F = -689$; $\Delta G = 689$.

ГЛАВА IV

Раздел 1

1. По уравнению (IV, 1) $P = 77,3$ (3,4%); по уравнению (IV, 2) — 81,0 (1,25%); $P = 91,6$ (14,5%).
2. Зависимость будет выражаться прямой линией.
4. $P = 77,5$ (3,1%).
5. 1) $V_{кр} = 3b$; $T_{кр} = 8a/27Rb$; $P_{кр} = a/27b^2$.
6. Необходимо в уравнении $PV = RT + Pb - a/TV + ab/TV^2$ пренебречь последним членом и заменить в предпоследнем члене V на RT/P .
7. $P = 82,08$ (0,22%).
8. $z = z'273,2/T$.
10. $z_{кр} = 0,375$; $(z_{кр})_{ср} = 0,283$ (24,5%, в то время как среднее отклонение от экспериментального значения составляет 4,0%).
12. 1) $P = 535,4$ (10,8%); 2) $P = 410,6$ (31,6%).
13. $P = 197,6$ (1,2%).
14. $P = 474$ (5,2%).

Раздел 2

1. 1) $\Delta G = 773$; 2) $\Delta G = 1303$.
2. $f = 81,2$ (1,2%).
4. $f = 83,2$ (1,2%).
5. $f = 116,3$.
6. $f = 80,1$ (2,6%).
7. $f = 48,06$ и 42,26.
8. $f = 1,61$; расхождение лежит далеко за пределами погрешности уравнения $P = f(t)$.
9. $f = 326$.

Раздел 3

1. Из найденного уравнения следует, что при малых P и больших T : 1) $C_p - C_v > R$; 2) разность между C_p , C_v и R возрастает с давлением примерно пропорционально давлению и тем больше, чем меньше температура; 3) эта разница тем значительнее, чем больше a , т. е. чем легче сжимается газ.

2. $C_p^\circ = 34,4$; разность между $C_{p=1}$ и $C_p^\circ (0,307)$ лежит за пределами ошибок опыта.

3. 1) $C_p = 10,73$ (0,5%); 2) $C_p = 11,44$ (5,9%).

4. $C_p - C_v = 2,47$ (5,0%).

5. $C_p = 10,76$ (0,4%).

8. $C_p = 1,13$ ккал/(кг·град)(5,8%).

9. $(\partial C_p / \partial P)_T = 0,010$ кал/(моль·град·атм).

Раздел 4

2. $\Delta H = 6,21$. Это значение составляет примерно 4,6% от приведенного в условии, что превышает ошибку эксперимента, и поэтому его следует учесть.

4. $\Delta H = 1600$.

5. $\Delta H = -588$.

Раздел 5

1. $\mu = 0,244$ (2,1%).

2. $\mu = 0,179$ (5,9%).

4. $t_{\text{ннв}} = -117,9$ и $422,5$.

5. $\mu = 0,180$; а) 6,5%; б) 23,7%.

7. $\Delta t = -92$.

8. $\Delta t = 30,3$ (6,4°).

ГЛАВА V

Раздел 1

1. $\Delta H = 120$.

2. $\Delta H = 4250$ (7,4%).

3. Экспериментальные данные дают взаимно согласованные величины, так как по уравнению $T_{\text{пл}} = \varphi(P)$ $(\partial T_{\text{пл}} / \partial P)_{P=1} = 0,026338$, а по уравнению (V.1) $(\partial T_{\text{пл}} / \partial P)_{P=1} = 0,02637$.

4. Объем 10 кг олова в точке плавления равен 1,43 л; следовательно, часть жидкого олова (30 мл) выльется, т. е. сосуд для плавки такого количества металла непригоден.

5. Пренебречь изменением $\Delta H_{\text{пл}}$ от давления нельзя, так как расхождение между $(\Delta H_{\text{пл}})_{P=1}$ и $(\Delta H_{\text{пл}})_{P=2500}$ составляет 14, что, вероятно, лежит за пределами погрешности экспериментальных данных.

6. $P = 3580$. Значительное расхождение (11,6%) объясняется неточностью сделанных допущений в столь большом интервале давлений.

7. $\Delta H = 116,8$ ккал/кг (0,7%).

$$8.1) \Delta H = 264,5 \frac{PT_{\text{н. т. к.}}}{T} \cdot \frac{\rho^{\text{ж}} - \rho^{\Gamma}}{\rho^{\text{ж}} \cdot \rho^{\Gamma}} \left[A - B \left(\frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right) \cdot \left(\frac{T + T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right) \right] + \\ + C \left(\frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right)^2 \left(\frac{2T + T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right).$$

2) $\Delta H = 3110$.

9. $\Delta H = 7577$; 7362; 7023; 6693; 6219; 5707; 5128; 4304; 3373; 2682; 1951; 1407.

10. При $t = 100$: 1) 539,3 ккал/кг (0,07%); 2) 547,7 ккал/кг (1,63%); 3) 547,9 ккал/кг (1,67%).

При $t = 369$: 1) 248,0 ккал/кг (113%); 2) 467,1 ккал/кг (309%); 3) 550 ккал/кг (372%). Следовательно, при $t = 369$ вводить в расчет какие-либо упрощения не следует.

11. $\Delta H = 130$ (94).
12. Нет, так как $\Delta H_{\text{пар}}$ растет с температурой.
14. $\partial P / \partial T = 19,3$ мм/град (11%).
15. $\partial T / \partial P = 0,0353$ град/мм (10%).
16. Нет, так как $\partial P / \partial T = 0,0351$ отличается от точного значения (см. решение примера 2) на 1,3%, что существенно превышает погрешность значения $\Delta H_{\text{пар}}$.
17. 124,1 ккал/кг.
18. 1) $t = -77,8$; $P = 45,7$ мм; 2) $\Delta H = 1380$ (2,1%).
19. Расхождение значений $\partial P / \partial T$ составляет 3,3%.
20. $S = 46,1$.
21. $\Delta S \approx 26$.
22. 2) $t \approx 1100$ (20°); 3) $P \approx 60$ мм.
23. 1) $P = 83$ мм и $T = 90$; 2) $\Delta H_{\text{возг}} = 2320$; $\Delta H_{\text{пар}} = 2070$; $\Delta H_{\text{пл}} = 250$.
24. $\lg P = -8730/T + 7,92$; $\Delta H = 40\,000$.
25. $\Delta H = 273$ (18%); $\Delta H = 218$ (2,7%).
26. $t \approx 113$.
27. $P = 205$ мм.
28. $t = 65,4$ (0,7°).
29. $\Delta H = 173$.
30. $P = 66,8$ мм (11,3%).
31. Нет, так как расхождение между $\partial P / \partial T$ и $\Delta P / \Delta T$ составляет 2,2%.
32. $V = 1,823$ л.
33. Среднее арифметическое $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}} / T_{\text{н. т. к.}}$ для 15 веществ равно 21,3.
34. $P \approx 343$ мм (2%).
35. $t = 39$ (0,59°).
36. Лишь в первом приближении, так как, приняв $\Delta S_{\text{н. т. к.}} = 21$, получим $t_{\text{н. т. к.}} = 2,6$.
37. Для H_2S (ж).

Раздел 2

1. P	5	10	20	30	40	50	60
t	114,0	139,8	169,8	189,6	204,8	217,5	228,2

Среднее арифметическое расхождение между результатами расчета и приведенными в условии данными составляет около 2,2°, что выходит далеко за пределы точности экспериментальных данных. Это обусловлено тем, что допущение, лежащее в основе уравнения (V, 5), при высоких температурах становится неверным.

2. 1) $t = 163,2$ (0,5°); 2) $P = 112,5$ мм (0,0%).
3. 1) $\lg T_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,016 \lg T_{\text{H}_2\text{O}} - 0,08281$; 2) $\Delta_{\text{ср}} = 0,3^\circ$; $\Delta_{\text{ср}} = 0,6^\circ$.
5. $(\Delta H_{\text{пар}})_1 = \text{const } (\Delta H_{\text{пар}})_2$.
6. $T_1 = [(T_1)_{\text{н. т. к.}} / (T_2)_{\text{н. т. к.}}] T_2$.
7. $t = 91,5$ (0,9%).
8. 1) $1/T_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,121 (1/T_{\text{H}_2\text{O}}) - 0,000052$; 2) $\Delta_{\text{ср}} = 0,2^\circ$; $\Delta_{\text{ср}} = 1,2^\circ$.
9. а) 270,1 кал/г (2,8°/о); б) 270,3 кал/г (2,8°/о); в) 270,5 кал/г (2,9°/о).
10. а) 206,4 кал/г (46,1°/о); б) 205,7 кал/г (45,6°/о); в) 205,0 кал/г (45,1°/о).
11. Среднее расхождение составляет 17 мм.
12. $P \approx 198,6$ мм.
14. $t_{\text{н. т. к.}} \approx 155$; $P_{t=72} \approx 48$ мм.

Раздел 3

1. $a = 1,79 \cdot 10^7$; $b \approx 117,8$.
2. $P_{кр} = a/4e^2b^2$; $V_{кр} = 2b$; $T_{кр} = a/4Rb$.
3. $(\partial V/\partial P)_T = \infty$.
4. $(\rho^ж + \rho^г)/2$ (г/мл) $= 0,1583 - 0,00228t$.
5. $t_{кр} = 239,2$. Хорошее совпадение с указанной в условии задачи величиной обуславливается компенсацией ошибок, так как приведенное в условии задачи значение $t_{н.т.к.}$ отличается от наиболее достоверной величины на $12,6^\circ$ ($68,2^\circ\text{C}$ вместо $55,6^\circ\text{C}$).
6. 1) $P_{кр} = 48,4$; 2) $P_{кр} = 48,0$; 3) $P_{кр} = 49,0$. Следовательно, более точными являются первое и второе уравнения.
7. $t_{кр} \approx 147$.
8. $t_{кр} = 30,0$ ($2,2^\circ$).
9. $\rho_{кр} = 0,284$ г/мл ($2,9^\circ_0$); $t_{кр} = 279,3^\circ_0$ ($0,7^\circ_0$); $P_{кр} = 28,6$ ($4,7^\circ_0$).
10. $\rho_{кр} = 0,286$ г/мл ($3,4^\circ_0$).

Раздел 4

1. $C_{равн}^г = -1,044$ ккал/(кг·град) ($7,6^\circ_0$).
2. $\Delta C_{равн} \approx -33$; -33 ; -39 .
3. $C_{равн}^г = -0,93$ кал/(г·град) ($17,7^\circ_0$; $10,9^\circ_0$).
4. $\partial \Delta H/\partial T = 1,95$.
5. $\Delta H = 87,5$ кал/г ($4,8^\circ_0$).
6. 1) $\Delta H/T = 151,3 - 25,5 \ln T$; 2) $1,9^\circ_0$; $32,5^\circ_0$. Большая ошибка при $T = 295$ обусловлена близостью к критической точке ($T_{кр} = 305,6$).
7. 1) $\Delta H_{пар}/T = -3,006 \ln T - 0,098548T + 51,766$; 2) 2022 ($0,4^\circ_0$).
8. 1) $K \approx 0,361 + 0,074n$; 2) $\Delta H = 3727$ ($6,1^\circ_0$); 3) 5241 ($2,0^\circ_0$); $3,692$ ($0,5^\circ_0$).

ГЛАВА VI

Раздел 1

1. Объем возрастет в 33,8 раза.
2. В 19,9 раза, что отличается от опытного значения на $4,1^\circ_0$.
3. $P = 502$ ($2,8^\circ_0$).
4. $t = 138$.
5. $V = 105$ (1°_0).
6. $V = 63,6$ ($7,6^\circ_0$).
7. 1) $V = 107,0$ ($0,94^\circ_0$); 2) $P = 288,9$ ($3,7^\circ_0$).
8. Так как изотерма $\tau = 1,45$ имеет минимум (см. рис. 31), то по приведенным данным нельзя определить P ; возможны два решения: $P = 500$ ($z = 1,16$) и $P = 240$ ($z = 0,8$). Для получения однозначного решения нужны дополнительные данные.
9. $f = 102$.
10. $\Delta H = -22,3$ кал/г ($0,9^\circ_0$).
11. $\Delta T \approx -28$.
12. $\Delta C_P = 1,3$.
13. $\Delta C_P = 9,79$. Ошибка ($2,2^\circ_0$) лежит в пределах погрешности эксперимента.

14. По диаграмме $H - S \Delta t = -85$ (15°).

15. $\mu = 0,26$.

Раздел 2

1. $t = 75$ (10°).

2. $P \approx 17$ ($9,3^\circ/\circ$).

3. $\frac{1}{2} \left(\frac{\rho^{\text{ж}}}{\rho_{\text{кр}}} + \frac{\rho^{\text{г}}}{\rho_{\text{кр}}} \right) \approx 1,8 - 0,8 \frac{T}{T_{\text{кр}}}.$

4. $t_{\text{кр}} = 503$; $\rho^{\text{г}} = 0,288$ ($1,3^\circ/\circ$).

5. $\Delta H \approx 91,5$ ккал.

6. $t_{\text{кр}} = 374,2$.

7. $\Delta H = 59,1$ кал/г ($3,2^\circ/\circ$; $1^\circ/\circ$).

8. $P \approx 219$ ($0,2^\circ/\circ$).

9. $\Delta H \approx 57,9$ кал/г ($0,4^\circ/\circ$).

ГЛАВА VII

Раздел 1

1. $\lg N_{\text{AlBr}_3} = -590,2/T_{\text{AlBr}_3}$; $N_{\text{AlBr}_3} = 0,83$. Сопоставление вычисленного результата с экспериментальными значениями указывает на возможность считать раствор идеальным вплоть до $N_{\text{AlBr}_3} \approx 0,80$.

2. $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{O-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2} = 5220$, $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{M-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2} = 4045$. Эти значения отличаются от указанных в условии значений $\Delta H_{\text{пл}}$ соответственно на 3,8 и 2,6%. Принимая во внимание неточность экспериментальных значений $\Delta H_{\text{пл}}$ и допущение независимости $\Delta H_{\text{пл}}$ от T , результаты расчета следует признать вполне удовлетворительными.

3. $T_{\text{пл}} = 1073$; $\Delta H_{\text{пл}} = 7330$ (784°), 7130 (767°); ~ 7230 (средн.) ($0,1\%$).

4. $\Delta H = -9090$.

5. Растворимость должна уменьшиться примерно в 7,8 раза ($28,1\%$).

6. 1) $t_{\text{эвт}} = 4$ и 67% ацетофенона;

2) кристаллик расплавится;

3) в равновесии будет кристаллический хлорацетофенон и раствор, насыщенный хлорацетофеноном, в соотношении 1:1,82, т. е. будет 64,6% (646 г) раствора, содержащего 32% ацетофенона, и 35,4% (354 г) кристаллического хлорацетофенона;

4) $\sim 0,30$ кг;

5) все три смеси начнут плавиться при $t = t_{\text{эвт}}$ (4°C);

6) в равновесии будет кристаллический хлорацетофенон и насыщенный раствор, содержащий 61,5% ацетофенона; в равновесии будет кристаллический ацетофенон и насыщенный раствор, содержащий около 78% ацетофенона;

7) $t = 42$; $t = 4$; $t = 16$;

8) 235 г; 613 г;

9) 1424 г;

10) 84 кг;

11) $(\Delta H_{\text{пл}})_1 = 3220$, $(\Delta H_{\text{пл}})_2 = 5520$.

8. Хотя точки в координатах $\lg N = \varphi(T^{-1})$ укладываются на прямую, однако при продолжении этой прямой до $\lg N_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0$ не приходят к равен-

ству $\frac{1}{T} = \frac{1}{(T_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}$. Кроме того, величина $-4,575 \lg \alpha$ в несколько раз

превышает $(\Delta H_{пл})_{C_6H_5OH}$. Действительно, $\Delta H = -4,575 \frac{10(-0,1)}{7,0 \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}} = 13\,050$.

Следовательно, раствор даже в первом приближении нельзя считать идеальным. Преувеличенные результаты свидетельствуют о значительной ассоциации фенола.

9. $N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 0,254$ (1,6%) вместо 0,243 (2,8%) по уравнению (VII, 1).
10. $\Delta H = 2910$ (5,4%).
11. $M = 87,64$ (2,7%).
12. Результат свидетельствует о димеризации в диоксане молекул SO_2 .
13. 3,3%.
14. $\Delta t = 0,59$.
15. Наклон касательной к кривой кристаллизации толуола (в точке плавления) будет больше наклона касательной к кривой кристаллизации гексана примерно в 1,9 раза.

Раздел 2

1. $\Delta V = -2,52$.
2. $(N_{C_2H_4})_{ид} = 0,038$; $(N_{C_2H_4})_{оп} = 0,022$. Так как расхождение между вычисленным и экспериментальным значением $N_{C_2H_4}$ лежит за пределами ошибок эксперимента (обусловленных недостаточной чистотой спирта, неточным значением плотности спирта и т. п.), то раствор ацетилена в спирте при указанных температуре и концентрации нельзя считать идеальным.
3. Среднее расхождение между расчетными и экспериментальными значениями составляет около 3%; поэтому раствор можно считать идеальным.
5. 5,26 г.
6. $(N_{N_2})_{ид} = 17,6 \cdot 10^{-4}$; 0,260 (2,4%).
7. 20,7 (0,5%); 9,34 г.
- 8.

Газ	Выделится газов		Останется в растворе	
	нм ³	%	нм ³	%
CO ₂	22,92	94,1	4,65	98,5
H ₂ S	0,13	0,5	0,07	1,5
H ₂	0,92	3,8	<0,005	—
N ₂	0,28	1,2	<0,005	—
CO	0,10	0,4	<0,005	—
Σ	24,35	100	4,72	100

9. $V = 0,2$ м³.
10. $K = 1620$.
11. $N_{H_2} = 0,0678$ (4,5%).

Раздел 3

1. 1) 10% фенола; 35% воды; 2) первая больше второй 4) $t = 57,5$; 5) в первой; 8) 28 г воды; 9) ~500 г воды; 10) ~15,5 г фенола.
2. 58% воды (0,0%).
3. 15% анилина (6,2%).

4. 1) $(g_1 + g_2)/2 = 52,87 + 0,0263t$, где g_1 и g_2 — весовые проценты бензола; 2) при $t = 75$ система будет гомогенной.

5. 1) $[C_6H_6] : [H_2O] = 6,33 : 1$; 515 г C_2H_5OH .

2) раствор, содержащий 10% C_6H_6 , 50,5% C_2H_5OH и 39,9% H_2O в равновесии с раствором, содержащим 3,5% H_2O , 10,5% C_2H_5OH и 86% C_6H_6 , в соотношении 2,8 : 1.

3) ~ 120 г $C_6H_6 + 1080$ г H_2O ; 90% C_6H_6 , 7% C_2H_5OH , 3% H_2O .

4) от чистого бензола до раствора, содержащего 91,5% C_6H_6 , 2,5% H_2O и 6% C_2H_5OH , и от раствора, содержащего 32% C_6H_6 , 47,5% C_2H_5OH и 20,5% H_2O , в сторону дальнейшего уменьшения концентрации бензола.

6. 50,4% C_2H_5OH (6,4%). Учитывая трудность (а отсюда и неточность) определения состава смесей, а также то, что в качестве k в уравнении (VII, 9) принята величина, полученная только для одной пары сопряженных растворов, результат следует признать удовлетворительным.

8. 1) да, так как вычисленная концентрация в насыщенном растворе отличается от экспериментальной на 2,0%;

2) 0,5384.

9. 28,58 л; 95,3%.

10. 89,8%; 99,37%.

ГЛАВА VIII

Раздел 1

1. $P_{NCH_2(OCH_3)_2} = 290,5$ (0,96%) и $P_{NCH_2(OCH_3)_2} = 309,9$ (0,84%).

2. 1)

$N_{CH_2(OCH_3)_2}$	$P_{CH_2(OCH_3)_2}, \text{ мм}$	$P_{CH_2COCH_2}, \text{ мм}$	$P, \text{ мм}$
0,1	74,8	312,9	387,7
0,2	142,1	280,7	422,8
0,3	203,2	249,3	452,6
0,4	261,6	218,1	479,7
0,5	316,8	186,5	503,3
0,6	370,6	153,9	524,5
0,7	421,4	119,6	543,7
0,8	478,2	83,1	561,3
0,9	533,7	43,4	577,1

3) для этих двух составов расхождение меньше 0,5%.

3. $P_{C_2H_5Cl} = 770$ мм и $P_{C_2H_5OC_2H_5} = 291$ мм, что отличается от указанных значений соответственно на 0,3 и 4%. Эти результаты лежат в пределах погрешности экспериментальных данных.

6. $P = 127,5$ мм.

7. 17,08 мол. % орто-, 27,23 мол. % мета- и 55,69 мол. % пара-ксилолов.

8. $P \leq 168,8$ мм, $n_{C_6H_6}^T = 0,505$.

Раздел 2

1. $P = 220$ мм.

2. 1) $P = 220$ мм; 2) $P = 145$.

4. 1) $t = 76$; 2) на $15,5^\circ$.

5. 65,8%.
6. 83,4 кг; примерно в 10 раз.
7. 125 кг; увеличение расхода водяного пара вызвано тем, что за счет понижения температуры будут конденсироваться прежде всего пары перегоняемой жидкости.

ГЛАВА IX

Раздел 1

1. $\Delta H^\circ = -7700$ (4,6%).
2. $\Delta H^\circ = -103\,410$.
3. 1) $\lg K_1 \approx 1640/T - 0,43$; 2) $t \approx 1217$.
4. $\Delta H^\circ \approx 4010$.
5. $\Delta H^\circ = 32\,600$ (23,2%). Значительное расхождение обусловлено тем, что давления диссоциации в указанной работе приуменьшены (очевидно, вследствие недостаточной чистоты углекислого кальция).
6. 2,28 кг.
7. $\lg K_p = 1,685$. Значительное расхождение обусловлено тем, что в основу расчета была положена теплота реакции при $T = 298$.
8. $K_p = 1,10$.
9. $\lg K_p = -8,273$ (8%).
10. $\Delta G_{1000}^\circ = 25\,700$ (9%).
11. $K_p = 11,6 \cdot 10^{-5}$.
12. $\lg K_p = -3853/T + 3,562 \lg T - 1,508 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1207 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4,216$;
 $\lg K_p = -3,09$; расхождение составляет примерно 0,3 или $4\,575 \cdot 500 \cdot 0,3 = 690$ кал.
13. $\Delta H^\circ = -43\,880 - 19,71T + 0,01045T^2$; $\Delta H_{298}^\circ = -48\,830$. По табличным данным $\Delta H_{298}^\circ = -49\,250$, что отличается от найденного значения на 0,9%.
14. $K_p = 54,3$.
15. $\lg K_p = 9070/T - 11,57 \lg T + 3,192 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,05723 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 13,8$
и $\Delta G^\circ = 41\,500 + 22,983T \ln T - 14,6064 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,2618 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 63T$; $\Delta H_{298}^\circ \approx -47\,000$ (4,6%).
16. $T \Delta S = 18\,100$.
17. $(\Delta H_{298}^\circ)_{III} = -7590$; $(\Delta H_{298}^\circ)_{IV} = -18\,515$.
18. 1) Повышение температуры сдвигает равновесие влево; 2) $\Delta H^\circ = -1970$ (410 кал).
19. $\lg K_p = 3953/T - 8,550 \lg T + 1,7918 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0014 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 15,384$;
 $\Delta G^\circ = 20\,690$.
20. $\Delta G_{700}^\circ = 126\,570$; $\Delta G_{1000}^\circ = 110\,610$.

Раздел 2

1. $T = 369,6$.
2. $\Delta G_{298}^\circ = -15\,721$.
3. $\lg K_p = -2,00$.
4.

T	300	600	900	1200	1500
$\lg K_p$	45,21	20,55	12,32	8,22	5,78
5. $T \sim 710$ и ~ 690 .
6. $\lg K_p = 7155/T - 1,75 \lg T - 1,8$; $(\lg K_p)_{773} = 2,40$,

7. $S^\circ = 54,8$.
 8. $S^\circ = 49,14$.
 9. $K_P = 2,08 \cdot 10^{-2}$.
 10. $\Delta G_{298}^\circ = 8705$; $K = 4,161 \cdot 10^{-7}$.
 11. 1) $\Delta G^\circ = 14\,400$ (2,1°/о); 2) $\Delta G_{298}^\circ = -39\,150$ (0,2°/о); $\Delta H_{298}^\circ = -48\,790$ (0,6°/о);
 $S_{298}^\circ = 56,01$ [1,71 кал/(моль · град)].
 12. $\lg K_P = 2450/T - 6,824$.
 13. $K_P = 2,05 \cdot 10^{-2}$.
 14.

T	lg K _P				
	задача	пример 7			точные данные
		(а)	(б)	(в)	
400	-13,340	-13,371	-13,339	-13,340	-13,285
800	-1,946	-2,108	-1,825	-1,999	-1,963
1200	1,811	1,646	2,151	1,733	1,757

15. 1) $\Delta G_{298}^\circ = -25\,120$ (0,44°/о); 2) $S_{298}^\circ = 16,3$ (0,7).
 16. $\Delta H_{298}^\circ = -25\,160$ (1,04°/о).
 17. $K_P = 3,787$.

ГЛАВА X

Раздел 1

2. $K = 311,9$.
 3. 21,2 вес. % спирта.
 4. 1) $(K_P)_{2400} = 0,00142$; $(K_P)_{3000} = 0,00855$; 2) $\Delta H \approx 21\,400$ (0,9%).
 В данном случае $\Delta C_P \approx 0$.
 5. $K_{III} = 0,31$ (0,06).
 6. 94,4% SO₃.
 7. 1) 7,12% SO₃; 0,13% SO₂; 7,83% O₂; 84,92% N₂. Степень превращения равна 0,98;
 2) 6,49% SO₃; 0,93% SO₂; 8,09% O₂; 84,49% N₂.
 8. 37% NH₃.
 10. $m = 6,6 \cdot 10^{-4}$.
 11. 1) $\Delta H^\circ \approx 17\,000$ кал/моль (CH₃COOH)₂; 2) 1 : 2,3.

Раздел 2

1. $P = 3,96$.
 2.
- | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| P | 100 | 300 | 500 | 700 | 900 |
| NH ₃ в смеси, % | 13,4 | 30,7 | 41,9 | 49,9 | 56,0 |

Из сопоставления результатов решения примера 2 и настоящей задачи следует, что наличие инертных газов в количестве 40% вызывает тот же эффект, что и уменьшение давления при неизменном составе газа с $P = 300$ до ~ 100 .

4. 1) 13,0% NH₃; 2) содержание инертного газа возрастает на 0,26%; 3) отношение изменяется в худшую сторону — вместо первоначального 2,86 будет

2,81. (Если бы в исходной смеси $[H_2]:[N_2] > 3$, то это отношение в ходе реакции увеличилось бы).

5. 0,836 моль H_2 .

6. Температуру следует понизить на 4° .

7. На 1 объем паро-газовой смеси нужно взять примерно 3,5 объема водяного пара.

8. $x \approx 0,091$ (9,1% CH_3OH).

9. $P \geq 1,59$.

10. 1) примерно до $750^\circ T$;

2) эта температура повысится;

3) в этом случае уравнение примет вид

$$x = \frac{(m+n)(PK_P+1) - \sqrt{(m+n)^2(PK_P+1)^2 - 4(PK_P+1)n \cdot mPK_P}}{2(PK_P+1)}$$

11. Условия еще более неблагоприятны, чем в примере 7. Результат можно было бы предсказать заранее, так как реакция протекает с увеличением объема и поэтому разбавление смеси инертным газом оказывает отрицательное действие.

12. $t \leq 245,5$.

13. Реакция протекает слева направо; $\Delta G^\circ = 2443$.

14. $\Delta G^\circ = 14\,255$, что указывает на невозможность реакции при низких температурах. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Раздел 3

1. В рассматриваемом температурном интервале реакции (I), (II) и (IV) должны протекать практически до конца; поэтому можно считать, что в равновесной смеси кислорода не будет и состав ее определяется только равновесием реакции (III).

2.

T	Состав равновесной смеси, мол. %								
	н-	2-	3-м	3-э	2,2-	2,3-	2,4-	3,3-	2,2,3-
400	3,2	11,9	12,5	1,3	15,3	30,9	7,9	10,2	6,8
600	9,3	16,4	21,8	2,7	6,8	26,6	5,5	7,4	3,5
800	14,1	17,5	26,0	3,5	4,4	21,8	4,2	6,1	2,4

Из результатов расчета следует, что с повышением температуры устойчивость алканов нормального строения по отношению к устойчивости их изомеров увеличивается.

4. 2)

T	lg K _P	
	I	(II-IV)
600	2,82	2,87
700	1,32	1,50
800	0,163	0,33

5. См. стр. 284.

t	Состав газа, %	В присутствии углерода				В отсутствие углерода			
		[CO ₂] : [CH ₄] = 1 : 1		[CO ₂] : [CH ₄] = 5 : 1		[CO ₂] : [CH ₄] = 1 : 1		[CO ₂] : [CH ₄] = 5 : 1	
		P=1	P=20	P=1	P=20	P=1	P=20	P=1	P=20
700	CO ₂	10,21	18,86	26,70	55,84	4,18	21,21	38,30	47,60
	CO	30,00	9,25	51,15	15,90	44,65	29,60	36,80	27,80
	H ₂	47,69	26,69	16,50	8,40	41,75	14,57	14,33	9,90
	CH ₄	1,70	10,20	0,19	1,01	6,80	27,95	0,06	3,80
	H ₂ O	10,40	35,00	5,46	18,85	2,62	6,67	10,51	10,90
900	CO ₂	0,63	7,05	1,68	19,91	0,31	4,69	36,00	37,76
	CO	48,73	36,30	81,24	59,65	48,10	46,90	38,90	38,70
	H ₂	49,45	40,83	16,63	13,71	50,40	31,32	11,15	10,17
	CH ₄	0,35	5,10	0,04	0,57	0,75	9,42	0,00	0,07
	H ₂ O	0,84	10,72	0,41	6,16	0,44	4,67	13,95	13,30

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. АТОМНЫЕ ВЕСА НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (1971 г.)

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес
Азот	N	7	14,0067
Алюминий	Al	13	26,98154
Аргон	Ar	18	39,948
Барий	Ba	56	137,34
Бериллий	Be	4	9,01218
Бор	B	5	10,81
Бром	Br	35	79,904
Ванадий	V	23	50,941
Висмут	Bi	83	208,9804
Водород	H	1	1,0079
Вольфрам	W	74	183,85
Галлий	Ga	31	69,72
Гелий	He	2	4,00260
Железо	Fe	26	56,847
Золото	Au	79	196,9665
Индий	In	49	114,82
Иод	I	53	126,9045
Иридий	Ir	77	192,22
Кадмий	Cd	48	112,40
Калий	K	19	39,098
Кальций	Ca	20	40,08
Кислород	O	8	15,9994
Кобальт	Co	27	58,9332
Кремний	Si	14	28,086
Криптон	Kr	36	83,80
Ксенон	Xe	54	131,30
Лантан	La	57	138,9055
Литий	Li	3	6,941
Магний	Mg	12	24,305
Марганец	Mn	25	54,9380
Медь	Cu	29	63,546
Молибден	Mo	42	95,94
Мышьяк	As	33	74,9216
Натрий	Na	11	22,9877
Неон	Ne	10	20,179
Никель	Ni	28	58,71
Олово	Sn	50	118,69
Осмий	Os	76	190,2
Палладий	Pd	46	106,4
Платина	Pt	78	195,09
Радий	Ra	88	226,0254
Радон	Rn	86	222
Рений	Re	75	186,2
Родий	Rh	45	102,9055
Ртуть	Hg	80	200,59
Рубидий	Rb	37	85,4678

Продолжение

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес
Свинец	Pb	82	207,2
Селен	Se	34	78,96
Сера	S	16	32,06
Серебро	Ag	47	107,868
Скандий	Sc	21	44,9559
Стронций	Sr	38	87,62
Сурьма	Sb	51	121,75
Таллий	Tl	81	204,37
Тантал	Ta	73	180,9479
Теллур	Te	52	127,60
Титан	Ti	22	47,90
Торий	Th	90	232,0381
Углерод	C	6	12,011
Уран	U	92	238,029
Фосфор	P	15	30,97376
Фтор	F	9	18,9984
Хлор	Cl	17	35,453
Хром	Cr	24	51,996
Цезий	Cs	55	132,9054
Церий	Ce	58	140,12
Цинк	Zn	30	65,38
Цирконий	Zr	40	91,22

**II. ПОПРАВКИ ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ
ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ, ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И ЭНТРОПИИ
(В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА)**

А. Свойства основных соединений

Вещество	ΔH_{298}° ккал/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			S_{298}°
		a	b · 10 ³	c · 10 ⁶	
Метан	—17,9	3,42	17,85	—4,16	44,5
Циклопентан	—21,4	2,62	82,67	—24,72	70,7
Бензол	18,1	0,23	77,83	—27,16	64,4
Нафталин	35,4	3,15	109,40	—34,79	80,7
Метиламин	—7,1	4,02	30,72	—8,70	57,7
Диметиламин	—7,8	3,92	48,31	—14,09	65,2
Триметиламин	—10,9	3,93	65,85	—19,48	—
Диметилвый эфир	—46,0	6,42	39,64	—11,45	63,7
Формамид	—49,5	6,51	25,18	—7,47	—

Б. Поправки на первичное замещение водорода группой CH_3

Основная группа	$\Delta(\Delta H_{298}^\circ)$, ккал/моль	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS_{298}°
Метан	-2,2	-2,04	24,00	-9,67	10,4
Циклопентан					
Увеличение кольца	-9,3	-1,04	19,30	-5,79	0,7
Первое замещение	-5,2	-0,07	18,57	-5,77	11,5
Второе замещение:					
орто	-12,2	—	—	—	—
мета	-8,4	-0,24	16,56	-5,05	—
пара	-7,1	—	—	—	—
Третье замещение	-7,0	—	—	—	—
Бензол и нафталин					
Первое замещение	-4,5	0,36	17,65	-5,88	12,0
Второе замещение					
орто	-6,3	5,20	6,02	1,18	8,1
мета	-6,5	1,72	14,18	-3,76	9,2
пара	-8,0	1,28	14,57	-3,98	7,8
Третье замещение	—	0,57	16,51	-5,19	8,0
Метиламин	-5,7	—	—	—	—
Диметиламин	-6,3	-0,10	17,52	-5,35	—
Триметиламин	-4,1	—	—	—	—
Формамид	-9,0	6,11	-1,75	-4,75	—

В. Поправки на вторичные замещения водорода группами CH_3

А	В	$\Delta(\Delta H_{298}^\circ)$, ккал	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS_{298}°
1	1	-4,5	-0,97	22,86	-8,75	9,8
1	2	-5,2	1,11	18,47	-6,85	9,2
1	3	-5,5	1,00	19,88	-8,03	9,5
1	4	-5,0	1,39	17,12	-5,88	11,0
1	5	-6,1	0,10	17,18	-5,20	10,0
2	1	-6,6	1,89	17,60	-6,21	5,8
2	2	-6,8	1,52	19,95	-8,57	7,0
2	3	-6,8	1,01	19,69	-7,83	6,3
2	4	-5,1	2,52	16,11	-5,88	6,0
2	5	-5,8	0,01	17,42	-5,33	2,7
3	1	-8,1	-0,96	27,47	-12,38	2,7
3	2	-8,0	-1,19	28,77	-12,71	4,8
3	3	-6,9	-3,27	30,96	-14,06	5,8
3	4	-5,7	-0,14	24,57	-10,27	1,7
3	5	-9,2	0,42	16,20	-4,68	1,3
1—0 — в сложных или простых эфирах		-7,0	-0,01	17,58	-5,33	14,4
Замена Н- или ОН-груп- пой с образованием сложного эфира		+9,5	0,44	16,63	-4,95	16,7

Г. Поправки на замещение одинарных связей кратными

Тип связи	$\Delta(\Delta H_{298}^\circ)$ ккал	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS_{298}°
1=1	32,8	1,33	-12,69	4,77	-2,1
1=2	30,0	1,56	-14,87	5,57	0,8
1=3	28,2	0,63	-23,65	13,10	2,2
2=2	28,0	0,40	-18,87	9,89	-0,9
2=2, <i>цис</i> -	28,4	0,40	-18,87	9,89	-0,6
2=2, <i>транс</i> -	27,5	0,40	-18,87	9,89	-1,2
2=3	26,7	0,63	-23,65	13,10	-1,6
3=3	25,5	-4,63	-17,84	11,88	—
Дополнительная поправка на каждую пару сопряжен- ных двойных связей . . .	-3,8	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-10,4
1 \equiv 1	74,4	5,58	-31,19	11,19	-6,8
1 \equiv 2	69,1	6,42	-36,41	14,53	-7,8
2 \equiv 2	65,1	4,66	-36,10	15,28	-6,3
Поправка на двойную связь, смежную с ароматическим кольцом	-5,1	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-4,3

Д. Поправки на группы, замещающие группу CH_3

Группа	$\Delta(\Delta H_{298}^\circ)$ ккал	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS_{298}°
-Br	10,0	2,81	-19,41	6,33	3,0 *
-CN	39,0	3,64	-13,92	4,53	4,0
-COOH	-87,0	8,50	-15,07	7,64	15,4
-C ₂ H ₅	32,3	-0,79	53,63	-19,21	21,7
-Cl	0 **	—	—	—	—
4,5 ***	—	2,19	-18,85	6,26	0
-F	-35,0	2,24	-23,61	11,79	-1,0 *
-I	24,8	2,73	-17,37	4,09	5,0 *
-NH ₂	12,3	1,26	-7,32	2,23	-4,8
-NO ₂	1,2	6,3	-19,53	10,36	2,0
=O (альдегиды)	-12,9	3,61	-55,72	22,72	-12,3
=O (кетоны)	-13,2	5,02	-96,08	30,21	-2,4
-OH (алифатические мета, пара)	-32,7	3,17	-14,86	5,59	2,6
-OH (орто)	-47,7	—	—	—	—
-SH	15,8	4,07	-24,96	12,37	5,2

* К вычисленным поправкам на энтропию галогенов для метильных производных следует прибавить единицу. Например, S хлористого метила равна 44,5 (основная группа), +10,4 (первичное замещение группой CH_3), -0,0 (замещение хлором), +1,0.

** Для первого атома Cl у углерода.

*** Для каждого последующего.

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ОДНОМЕРНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

$\frac{\Theta}{T}$	C	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	S	$\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$	$\frac{\Theta}{T}$	C	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	S	$\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
0	1,986	1,986	∞	∞	2,30	1,302	0,510	0,719	0,210
0,10	1,983	1,888	6,560	4,67	2,40	1,256	0,476	0,665	0,189
0,15	1,981	1,841	5,730	3,89	2,50	1,210	0,444	0,614	0,170
0,20	1,979	1,761	5,190	3,39	2,60	1,164	0,414	0,568	0,153
0,25	1,976	1,747	4,740	2,99	2,70	1,119	0,386	0,525	0,138
0,30	1,974	1,702	4,390	2,68	2,80	1,074	0,360	0,485	0,125
0,35	1,967	1,659	4,080	2,42	2,90	1,030	0,336	0,448	0,112
0,40	1,960	1,615	3,820	2,20	3,00	0,986	0,312	0,414	0,102
0,45	1,952	1,572	3,600	2,02	3,10	0,943	0,291	0,382	0,092
0,50	1,945	1,531	3,380	1,85	3,20	0,901	0,270	0,353	0,083
0,55	1,938	1,490	3,200	1,709	3,30	0,860	0,251	0,326	0,075
0,60	1,928	1,449	3,031	1,581	3,40	0,820	0,233	0,301	0,067
0,65	1,918	1,410	2,877	1,467	3,50	0,781	0,217	0,277	0,061
0,70	1,908	1,371	2,736	1,364	3,60	0,744	0,201	0,256	0,055
0,75	1,896	1,334	2,604	1,270	3,70	0,707	0,187	0,236	0,050
0,80	1,884	1,297	2,482	1,185	3,80	0,672	0,173	0,218	0,045
0,85	1,871	1,260	2,369	1,108	3,90	0,637	0,160	0,201	0,041
0,90	1,858	1,224	2,262	1,037	4,00	0,604	0,148	0,185	0,037
0,95	1,844	1,191	2,162	0,972	4,20	0,542	0,127	0,157	0,030
1,00	1,829	1,156	2,068	0,911	4,40	0,484	0,109	0,133	0,025
1,05	1,814	1,123	1,979	0,856	4,60	0,431	0,0927	0,113	0,020
1,10	1,798	1,090	1,895	0,804	4,80	0,383	0,0790	0,096	0,016
1,15	1,782	1,058	1,815	0,756	5,00	0,339	0,0673	0,081	0,014
1,20	1,765	1,027	1,740	0,712	5,20	0,300	0,0573	0,068	0,011
1,25	1,747	0,997	1,668	0,671	5,40	0,262	0,0487	0,058	0,009
1,30	1,729	0,968	1,600	0,632	5,60	0,232	0,0413	0,049	0,007
1,35	1,711	0,939	1,535	0,596	5,80	0,204	0,0353	0,041	0,006
1,40	1,692	0,911	1,437	0,563	6,00	0,178	0,0297	0,035	0,005
1,45	1,673	0,883	1,414	0,531	6,40	0,136	0,0251	0,024	0,003
1,50	1,659	0,856	1,358	0,502	6,80	0,103	0,0151	0,017	0,002
1,55	1,633	0,829	1,304	0,474	7,20	0,077	0,0107	0,014	0,001
1,60	1,612	0,804	1,252	0,448	7,60	0,057	0,0076	0,009	0,001
1,65	1,592	0,779	1,203	0,424	8,00	0,0427	0,0053	0,006	0,001
1,70	1,570	0,755	1,156	0,401	8,40	0,032	0,0038	0,004	0,000
1,75	1,549	0,731	1,111	0,379	8,80	0,023	0,0030	0,003	
1,80	1,527	0,708	1,067	0,359	9,20	0,017	0,0018	0,002	
1,85	1,505	0,686	1,026	0,340	9,60	0,012	0,0013	0,001	
1,90	1,483	0,664	0,986	0,322	10,00	0,009	0,0009	0,001	
1,95	1,461	0,633	0,948	0,305	11	0,004	0,004		
2,00	1,439	0,622	0,911	0,289	12	0,0017	0,0001		
2,10	1,393	0,582	0,842	0,259	13	0,0007			
2,20	1,348	0,545	0,778	0,233					

IV. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВ ПО УРАВНЕНИЮ (II, 16)

Связь	γ_i	δ_i	Связь	γ_i	δ_i
C—C (алифатическая)	989	390	S—S	500	260
C=C (алифатическая, симметричная)	1618	599	S—H	2570	1050
C=C (алифатическая, несимметричная)	1664	421	C—N	990	390
C≡C (алифатическая)	2215	333	C=N	1620	845
C=C (алифатическая)	1618	844	N—H	2920	1320
C—H (алифатическая)	2914	1247	N—O	1030	205
C—H (ароматическая)	3045	1318	C=S	1050	530
C—F	1050	530	N—N	990	390
C—Cl	650	330	O—H	3420	1150
C—Br	560	280	C=O	1700	390
C—I	500	260	C—O	1030	205
C—S	650	330	N=O	1700	390

V. ТАБЛИЦА ФУНКЦИЙ ТАРАСОВА (C_1 , C_2) и ДЕБАЯ (C_3)

$\frac{\theta}{T}$	$\frac{T}{\theta}$	C_1	C_2	C_3	$\frac{\theta}{T}$	$\frac{T}{\theta}$	C_1	C_2	C_3
0,0	∞	5,957	5,957	5,957	4,8	0,208		2,81	2,34
0,2	5,000	5,937		5,94	5,0	0,200	3,62	2,68	2,197
0,4	2,500	5,92		5,91	5,2	0,192		2,54	2,06
0,6	1,667	5,89		5,85	5,4	0,185		2,41	1,93
0,8	1,250	5,85		5,77	5,6	0,179		2,31	1,81
1,0	1,000	5,79	5,76	5,67	5,8	0,172		2,20	1,69
1,2	0,833	5,73	5,64	5,55	6,0	0,167	3,14	2,09	1,582
1,4	0,714	5,65	5,51	5,41	6,2	0,161		1,98	1,48
1,6	0,625	5,55	5,39	5,26	6,4	0,156		1,88	1,39
1,8	0,556	5,46	5,25	5,09	6,6	0,151		1,79	1,30
2,0	0,500	5,36	5,08	4,918	6,8	0,147		1,71	1,21
2,2	0,455		4,94	4,74	7,0	0,143	2,75	1,63	1,137
2,4	0,417		4,78	4,54	8,0	0,125	2,42	1,34	0,823
2,6	0,385		4,61	4,35	9,0	0,111	2,17	1,056	0,604
2,8	0,357		4,42	4,15	10,0	0,100	1,949	0,86	0,452
3,0	0,333	4,81	4,24	3,95	11,0				0,343
3,2	0,313		4,07	3,75	12,0	0,083	1,630	0,592	0,267
3,4	0,294		3,90	3,56	13,0				0,210
3,6	0,278		3,74	3,36	14,0	0,071	1,357	0,432	0,169
3,8	0,263		3,57	3,18	15,0				0,137
4,0	0,250	4,17	3,41	2,996	16,0	0,063	1,226	0,341	0,113
4,2	0,238		3,25	2,82	18,0				0,079
4,4	0,227		3,09	2,65	20,0	0,050	0,978	0,215	0,058
4,6	0,217		2,94	2,50					

VI. СРЕДНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ МЕЖДУ 0 и $t^{\circ}\text{C}$

t \ Газ	H ₂	N ₂	O ₂	CO	NO	H ₂ O
100	6,92	6,97	7,05	6,97	7,14	8,03
200	6,95	7,00	7,15	7,00	7,17	8,12
300	6,97	7,04	7,26	7,06	7,22	8,22
400	6,98	7,09	7,38	7,12	7,30	8,34
500	6,99	7,15	7,49	7,19	7,38	8,47
600	7,01	7,21	7,59	7,27	7,46	8,60
700	7,03	7,27	7,68	7,34	7,54	8,74
800	7,06	7,35	7,77	7,43	7,62	8,89
900	7,09	7,42	7,85	7,50	7,70	9,04
1000	7,12	7,49	7,92	7,57	7,76	9,18
1100	7,15	7,56	7,98	7,64	7,83	9,32
1200	7,20	7,62	8,04	7,70	7,89	9,45
1300	7,24	7,67	8,11	7,76	7,94	9,58
1400	7,28	7,73	8,16	7,81	7,99	9,72
1500	7,32	7,78	8,20	7,85	8,03	9,84
1600	7,36	7,82	8,24	7,90	8,08	9,96
1700	7,40	7,86	8,28	7,94	8,12	10,09
1800	7,45	7,91	8,33	7,98	8,15	10,20
1900	7,49	7,94	8,38	8,02	8,19	10,30
2000	7,53	7,98	8,42	8,05	8,22	10,41
2100	7,57	8,01	8,45	8,09	8,26	10,52
2200	7,62	8,05	8,48	8,12	8,29	10,61
2300	7,66	8,08	8,52	8,15	8,31	10,71
2400	7,70	8,10	8,56	8,18	8,34	10,79
2500	7,74	8,14	8,59	8,21	8,36	10,87
2600	7,78	8,17	8,63	8,24	8,38	10,96
2700	7,81	8,19	8,65	8,46	8,40	11,03
2800	7,85	8,22	8,68	8,28	8,42	11,11
2900	7,89	8,24	8,72	8,30	8,44	11,18
3000	7,92	8,26	8,76	8,32	8,45	11,23

Продолжение

Газ t	CO ₂	N ₂ O	SO ₂	Воздух	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
100	9,17	9,79	9,74	6,96	8,73	11,45	11,12
200	9,65	10,12	10,15	7,01	9,48	12,64	11,79
300	10,06	10,45	10,52	7,06	10,20	13,73	12,36
400	10,40	10,74	10,84	7,13	10,88	14,76	12,81
500	10,75	11,02	11,11	7,20	11,53	15,69	13,21
600	11,03	11,24	11,35	7,27	12,15	16,52	13,58
700	11,28	11,50	11,55	7,34	12,74	17,26	13,90
800	11,50	11,71	11,72	7,42	13,28	18,07	14,22
900	11,70	11,90	11,88	7,49	13,79	18,62	14,49
1000	11,88	12,07	12,01	7,56	14,27	19,24	14,75
1100	12,05	12,21	12,13	7,62			
1200	12,19	12,35	12,23	7,68			
1300	12,32	12,48	12,33	7,73			
1400	12,45	12,60	12,41	7,78			
1500	12,56	12,69	12,48	7,84			
1600	12,66	12,78	12,55	7,88			
1700	12,75	12,88	12,61	7,92			
1800	12,84	12,95	12,67	7,96			
1900	12,92	13,01	12,71	7,99			
2000	12,99	13,09	12,77	8,03			
2100	13,06	13,17	12,81	8,06			
2200	13,13	13,21	12,85	8,08			
2300	13,19	13,28	12,89	8,12			
2400	13,24	13,33	12,93	8,14			
2500	13,30	13,38	12,96	8,18			
2600	13,34	13,42	12,99	8,20			
2700	13,39	13,46	13,02	8,23			
2800	13,43	13,51	13,04	8,25			
2900	13,48	13,55	13,07	8,27			
3000	13,52	13,59	13,10	8,29			

VII. КОНСТАНТЫ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ

Вещество	$a \cdot 10^{-6}$	b	Вещество	$a \cdot 10^{-6}$	b
H ₂	0,245	26,6	CO ₂	3,604	42,8
He	0,0334	23,2	CH ₄	2,264	42,78
NH ₃	4,192	37,3	C ₂ H ₂	4,398	51,37
N ₂	1,348	38,6	C ₂ H ₄	4,48	57,19
O ₂	1,362	31,8	C ₃ H ₈	9,249	90,23

VIII. КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$
Ag	-122,2	48,0	C ₂ H ₂ , ацетилен . . .	36	62
Br ₂	302,2	121	C ₂ H ₄ , этилен	9,7	50,8
Cl ₂	144,0	76,1	C ₂ H ₄ O ₂ , уксусная кислота	321,6	57,2
H ₂	-240,0	12,8	C ₂ H ₆ , этан	32,3	48,2
H ₂ O	374,15	218,5	C ₂ H ₆ O, этанол . . .	243,0	63,1
He	-268,0	2,26	C ₂ H ₆ O, метиловый эфир	126,9	53
N ₂	-147,1	33,5	C ₃ H ₆ O, ацетон . . .	235,0	47,0
NH ₃	132,4	111,5	C ₃ H ₆ O ₂ , метилацетат	233,7	46,0
Ne	-228,8	26,9	C ₃ H ₈ , пропан	96,8	42,0
O ₂	-118,8	49,7	C ₃ H ₈ O, пропанол . .	263,0	53,0
SO ₂	157,3	77,8	C ₄ H ₈ O ₂ , этилацетат .	250,1	37,8
SO ₃	218,2	83,8	C ₄ H ₁₀ , <i>n</i> -бутан . . .	152,5	36,0
CCl ₄	283,1	45,0	C ₅ H ₁₂ , <i>n</i> -пентан . .	198,0	33,0
CCl ₂ F—CClF ₂ . .	214,1	33,7	C ₆ H ₅ Cl, хлорбензол .	359,1	44,6
CClF ₃	28,8	40,3	C ₆ H ₆ , бензол	288,5	47,9
CO	-138,7	34,6	C ₆ H ₁₂ , циклогексан .	281,0	39,8
CO ₂	31,0	73,0	C ₆ H ₁₄ , <i>n</i> -гексан . . .	234,8	29,5
COCl ₂	182	56	C ₇ H ₈ , толуол	320,6	41,6
CS ₂	273,0	72,9	C ₇ H ₁₆ , <i>n</i> -гептан . . .	267,0	27,0
CHCl ₃	260,9	54,5	C ₈ H ₁₈ , <i>n</i> -октан . . .	296,2	25,2
CH ₄ , метан . . .	-82,2	45,8	Воздух	-140,9	37,2
CH ₄ O, метанол .	240,0	78,7			

IX. ЗНАЧЕНИЯ γ ДЛЯ τ ОТ 1 ДО 3,5

$\frac{\tau}{\pi}$	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,7	3,0	3,5
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1	0,612	0,735	0,814	0,870	0,906	0,926	0,948	0,956	0,964	0,976	0,990	1,000	1,006	1,010	1,014
2	0,385	0,560	0,668	0,760	0,824	0,822	0,898	0,914	0,930	0,956	0,980	1,000	1,012	1,020	1,028
3	0,288	0,435	0,560	0,668	0,748	0,806	0,854	0,880	0,902	0,940	0,974	1,000	1,020	1,032	1,046
4	0,248	0,370	0,494	0,602	0,690	0,764	0,824	0,858	0,882	0,930	0,972	1,000	1,030	1,048	1,062
5	0,226	0,338	0,464	0,566	0,654	0,736	0,802	0,842	0,866	0,922	0,972	1,008	1,042	1,062	1,080
6	0,210	0,318	0,442	0,544	0,634	0,720	0,788	0,834	0,860	0,920	0,978	1,014	1,052	1,074	1,098
7	0,202	0,310	0,430	0,532	0,626	0,710	0,780	0,832	0,860	0,926	0,988	1,026	1,068	1,092	1,112
8	0,200	0,308	0,428	0,528	0,624	0,712	0,784	0,834	0,868	0,934	1,000	1,040	1,086	1,110	1,136
9	0,200	0,310	0,430	0,532	0,630	0,720	0,792	0,840	0,878	0,948	1,014	1,058	1,106	1,130	1,158
10	0,202	0,312	0,434	0,542	0,640	0,730	0,806	0,852	0,890	0,964	1,034	1,076	1,128	1,153	1,180
11	—	—	0,460	0,552	0,654	0,746	0,810	0,866	0,908	0,982	1,054	1,100	1,152	1,174	1,204
12	—	—	0,474	0,566	0,668	0,760	0,834	0,884	0,928	1,008	1,078	1,126	1,174	1,198	1,226
13	—	—	0,490	0,582	0,686	0,778	0,852	0,906	0,952	1,014	1,106	1,152	1,202	1,222	1,250
14	—	—	0,510	0,598	0,706	0,798	0,874	0,930	0,978	1,066	1,134	1,180	1,228	1,248	1,280
15	—	—	0,532	0,620	0,728	0,826	0,902	0,958	1,006	1,100	1,166	1,214	1,256	1,280	1,310
16	—	—	0,554	0,646	0,758	0,854	0,934	0,996	1,036	1,114	1,198	1,240	1,290	1,310	1,340
17	—	—	0,554	0,672	0,786	0,890	0,970	1,026	1,072	1,172	1,230	1,274	1,322	1,342	1,368
18	—	—	0,578	0,706	0,824	0,930	1,006	1,066	1,110	1,208	1,270	1,310	1,354	1,374	1,402
19	—	—	0,604	0,738	0,860	0,970	1,050	1,106	1,150	1,248	1,308	1,348	1,392	1,414	1,434
20	—	—	0,628	0,768	0,894	1,006	1,088	1,142	1,180	1,288	1,340	1,386	1,432	1,442	1,468
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,328	1,406	1,418	1,472	1,476	1,504
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,366	1,426	1,466	1,514	1,522	1,534

IX. ЗНАЧЕНИЯ γ ДЛЯ τ ОТ 3,5 ДО 35

τ π	3,5	5	6	7	8	9	10	12	15	16	18	20	22	25	30	35
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	1,080	1,076	1,071	1,063	1,056	1,057	1,048	1,043	1,038	1,036	1,030	1,028	1,024	1,019	1,015	1,012
10	1,180	1,167	1,152	1,135	1,120	1,117	1,102	1,088	1,072	1,070	1,061	1,052	1,048	1,039	1,031	1,028
15	1,310	1,274	1,244	1,214	1,194	1,181	1,160	1,136	1,110	1,108	1,087	1,080	1,072	1,058	1,045	1,042
20	1,468	1,402	1,346	1,302	1,274	1,248	1,210	1,182	1,152	1,148	1,127	1,110	1,100	1,082	1,060	1,054
25	—	1,540	1,450	1,398	1,356	1,318	1,284	1,434	1,192	1,188	1,158	1,142	1,128	1,106	1,084	1,070
30	—	1,686	1,570	1,502	1,444	1,392	1,352	1,292	1,234	1,228	1,192	1,176	1,156	1,130	1,106	1,086
35	—	1,868	1,708	1,612	1,534	1,470	1,424	1,350	1,284	1,270	1,228	1,208	1,184	1,160	1,126	1,104
40	—	2,028	1,854	1,728	1,630	1,554	1,492	1,410	1,328	1,312	1,266	1,240	1,212	1,178	1,146	1,118
45	—	2,228	2,018	1,850	1,736	1,644	1,570	1,470	1,380	1,354	1,306	1,274	1,242	1,202	1,168	1,134
50	—	2,450	2,190	1,986	1,850	1,744	1,654	1,534	1,432	1,400	1,346	1,308	1,272	1,228	1,188	1,152
55	—	2,694	2,372	2,126	1,968	1,844	1,740	1,598	1,486	1,448	1,388	1,342	1,302	1,252	1,208	1,168
60	—	2,966	2,570	2,274	2,098	1,952	1,828	1,664	1,546	1,500	1,432	1,380	1,334	1,278	1,230	1,182
65	—	—	—	—	—	—	—	—	1,602	1,552	1,476	1,416	1,368	1,306	1,252	1,196
70	—	—	—	—	—	—	—	—	1,662	1,608	1,526	1,454	1,380	1,332	1,272	1,214
75	—	—	—	—	—	—	—	—	1,728	1,668	1,590	1,494	1,438	1,362	1,292	1,238
80	—	—	—	—	—	—	—	—	1,794	1,728	1,622	1,538	1,472	1,390	1,314	1,248
85	—	—	—	—	—	—	—	—	1,862	1,790	1,672	1,582	1,512	1,426	1,338	1,268
90	—	—	—	—	—	—	—	—	1,930	1,862	1,726	1,626	1,548	1,456	1,360	1,288
95	—	—	—	—	—	—	—	—	2,002	1,912	1,774	1,668	1,590	1,490	1,380	1,308
100	—	—	—	—	—	—	—	—	2,070	1,978	1,828	1,712	1,628	1,528	1,402	1,328

X. КОНСТАНТЫ УРАВНЕНИЯ (IX, 21)

T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,149	0,0916	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

XI. ЗНАЧЕНИЯ $-\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$ И ΔH_0° ДЛЯ ГРАФИТА И НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ

Вещество	T							ΔH_0° ккал/моль
	298,16	400	600	800	1000	1200	1500	
C	0,5172	0,824	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
CO	40,350	42,393	45,222	47,254	48,860	50,194	51,864	-27,202
CO ₂	43,555	45,828	49,238	51,895	54,109	56,019	58,481	-93,969
COS	47,39	49,81	53,50	55,37	58,75	60,79	63,40	-22,2
CS ₂	48,28	50,90	54,89	57,97	60,51	62,57	65,44	-3,6
Cl ₂	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	0	0
HCl	37,734	39,771	42,588	44,597	46,171	47,472	49,096	-21,984

Продолжение

Вещество	T							ΔH_0° , ккал/моль
	298,16	400	600	800	1000	1200	1500	
H ₂	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,010	35,590	0
H ₂ O	37,165	39,505	42,766	45,128	47,010	48,593	50,598	—57,107
H ₂ S	41,17	43,52	46,85	49,31	51,29	52,99	55,16	—19,53
NH ₃	37,958	40,362	43,822	46,461	48,659	50,574	53,086	—
N ₂	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
NO	42,980	45,134	48,090	50,202	51,864	53,245	54,964	21,477
NO ₂	49,14	51,58	55,13	57,83	60,05	61,96	64,38	—
O ₂	42,061	44,112	46,968	49,044	50,697	52,077	53,808	0
SO ₂	50,84	53,38	57,11	59,96	62,30	64,30	66,84	—85,746
SO ₃	51,87	54,74	59,26	62,94	66,08	68,83	72,40	—108,49
S ₂	47,33	49,47	52,52	54,78	56,57	58,06	59,92	—
CH ₄ , метан	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	—15,987
C ₂ H ₂ , ацетилен . .	39,98	42,45	46,31	49,40	52,01	54,28	57,23	54,329
C ₂ H ₄ , этилен	43,98	46,61	50,70	54,19	57,29	60,12	64,94	14,522
C ₂ H ₆ , этан	45,27	48,24	53,08	57,29	61,11	64,63	69,46	—16,517
C ₃ H ₄ , пропadiен . .	48,18	51,35	56,55	61,00	64,94	68,50	73,29	47,70
C ₃ H ₆ , пропилен . . .	52,95	56,39	62,05	67,04	71,57	75,73	81,43	8,468
C ₃ H ₈ , пропан	52,73	56,48	62,93	68,74	74,10	79,07	85,86	—19,482
C ₄ H ₆ , 1,2-бутадиен	57,11	61,21	68,10	74,11	79,52	84,47	91,18	42,00
C ₄ H ₈ , 1-бутен	59,25	63,64	71,14	72,82	83,93	89,55	97,27	4,96
C ₄ H ₈ , изобутен . . .	56,47	60,90	68,42	75,15	81,29	86,94	94,66	0,98
C ₄ H ₈ , <i>цис</i> -2-бутен .	58,67	62,89	69,94	76,30	82,17	87,62	95,12	3,48
C ₄ H ₈ , <i>транс</i> -2-бутен	56,80	61,31	68,84	75,53	81,62	87,22	94,91	2,24
C ₄ H ₁₀ , <i>н</i> -бутан . . .	58,54	63,51	72,01	79,63	86,60	93,08	101,95	—23,67
C ₄ H ₁₀ , изобутан . . .	56,08	60,72	68,95	76,45	83,38	89,80	98,64	—25,30
C ₅ H ₁₂ , <i>н</i> -пентан . .	64,52	70,57	80,96	90,31	93,87	106,83	117,72	—27,23
C ₅ H ₁₂ , изопентан . .	64,36	70,07	80,12	89,44	97,96	105,87	116,78	—28,81
C ₅ H ₁₂ , неопентан . .	56,36	61,93	71,96	81,27	89,90	97,92	108,91	—31,30
C ₆ H ₆ , бензол	52,93	56,69	63,70	70,34	76,57	82,40	90,45	24,00
C ₆ H ₁₄ , <i>н</i> -гексан . . .	70,62	77,75	90,06	101,14	111,31	120,74	133,64	—30,91
CH ₃ NO ₂	55,39	58,59	63,79	68,23	72,16	75,73	80,53	—14,55
C ₂ H ₅ OH	54,27	58,11	64,43	69,84	74,65	79,02	84,92	—52,26

ХII. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЕДИНИЦАМИ ЭНЕРГИИ

Единицы энергии	эрг	кал (15°)	л-атм (физ)	см ³ ·атм (физ)
эрг	1	$2,39005 \cdot 10^{-8}$	$9,86896 \cdot 10^{-10}$	$9,86924 \cdot 10^{-7}$
кал (15°)	$4,18401 \cdot 10^7$	1	$4,12918 \cdot 10^{-2}$	$4,12930 \cdot 10$
л-атм (физ)	$1,01328 \cdot 10^9$	$2,42179 \cdot 10$	1	$4,00003 \cdot 10^3$
см ³ ·атм (физ)	$1,01325 \cdot 10^6$	$2,42172 \cdot 10^{-2}$	$9,99971 \cdot 10^{-4}$	1
кВт·ч (абс)	$3,6000 \cdot 10^{13}$	$8,6042 \cdot 10^5$	$3,55282 \cdot 10^4$	$3,55293 \cdot 10^7$

Примечание. 1 эрг = 10^{-7} Дж.

ХIII. ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ

Метрическая единица	Единица СИ
1 л	$1,0000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$
1 мл	$1,0000 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$
1 г/см ³	1000 кг/м ³
1 г/мл (кг/л)	1000 кг/м ³
1 см ³ /г	$10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$
1 мл/г	$1,0000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$
1 л/моль	$1,0000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$
t, °C	T, °K — 273,15°
1 кг	9,80665 н *
1 дина	10^{-5} н
1 ат (техн)	98066,5 н/м ²
1 атм (физ)	101325 н/м ²
1 кгм	9,80665 дж **
1 л·атм	101,328 дж
1 кал	4,1868 дж
1 кал/(моль·град)	4,1868 дж/(моль·град)

* 1 ньютон (н) = (1 кг)·(1 м) : (1 сек²).

** 1 джоуль (дж) = (1 н)·(1 м).

XIV. ЧЕТЫРЕХЗНАЧНЫЕ ЛОГАРИФМЫ

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	11	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5052	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5515	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10

Продолжение

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	5	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6

Продолжение

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9764	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4

КАРАПЕТЬЯНЦ МИХАИЛ ХРИСТОФОРОВИЧ

**ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

Редактор *Г. Н. Гостеева*

Технический редактор *В. М. Скитина*

Художник *Л. В. Зимарёва*

Корректоры *О. И. Голубева, Л. В. Лазуткина*

Т-18116. Сдано в наб. 28/V 1973 г. Подп. в печ. 1/XI 1973 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 19.
Уч.-изд. л. 19,80. Тираж 24 000 экз. Зак. 670. Изд. № 456.
Цена ~~20 коп.~~ 20 к.

Издательство «Химия». 107076. Москва, Стромынка, 23

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли
198052 Ленинград, Измайловский проспект, 29

80 коп.