

Практическое занятие № 1

Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла

Термодинамическими потенциалами, или *характеристическими функциями*, называют термодинамические функции, посредством которых и их производных по соответствующим независимым переменным могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы. Это означает, что характеристические функции содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Наибольшее значение имеют четыре основных

- 1) внутренняя энергия $U(S, V)$
- 2) энтальпия $H(S, p) = U + pV$
- 3) энергия Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$
- 4) энергия Гиббса $G(T, p) = H - TS = F + pV$

В скобках указаны естественные переменные для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным *уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$dU = TdS - pdV, \quad (1.1)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (1.2)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (1.3)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.4)$$

уравнения (1.1) - (1.4) записаны в упрощенном виде - только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа. Если принять, что в системе происходят химические реакции или система открыта, т.е. обменивается с окружением веществом и энергией, то надо учесть зависимость

термодинамических потенциалов от количества веществ n_i . Например, если $U = f(S, V, n_1, n_2, \dots)$, то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq n_i} dn_i = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1a)$$

Аналогично

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, S, n_j \neq n_i} dn_i = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2a)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j \neq n_i} dn_i = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.3 a)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j \neq n_i} dn_i = -SdT - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.4 a)$$

где

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq n_i} \quad (1.5)$$

характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных количествах остальных веществ. Функцию μ называют *химическим потенциалом*. Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при массопереносе. Как и остальные интенсивные переменные (в соответствующих процессах), химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент достижения, равновесия становится одинаковым во всех сосуществующих фазах.

Если в системе совершаются и другие виды работ, связанные с переносом массы, то для описания равновесных состояний вместо химического потенциала используют понятие «*полный потенциал*». Так называют частные производные характеристических функций по количеству веществ при фиксированных

естественных переменных, если эти производные объединяют в себе несколько взаимосвязанных обобщённых сил. Например, при изменении электрического заряда системы на de , её внутренняя энергия изменяется на φde . Но заряд нельзя перемещать без материального носителя, поэтому, используя условие сохранения заряда $e = F \sum_i z_i n_i$ (F - число Фарадея), уравнение (1.1a) следует

переписать в виде:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \varphi de + \sum_i \mu_i dn_i = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi F \sum_i z_i dn_i = \\ &= TdS - pdV + \sum_i (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i \end{aligned}$$

В этом случае функция χ_i

$$\begin{aligned} \chi_i &= \mu_i + z_i F \varphi = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} \end{aligned}$$

представляет собой полный (электрохимический) потенциал i -го вещества системы.

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс протекает при постоянных температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

эквивалентно неравенству $dG_{p,T} \leq 0$ (при постоянном давлении $\delta Q_p = dH$), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, при самопроизвольных процессах, протекающих

при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии.

Аналогично, любой термодинамический потенциал в самопроизвольных процессах *при постоянстве естественных переменных* уменьшается и достигает минимума при равновесии:

Потенциал	Естественные переменные	Условия самопроизвольности	Условия равновесия
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют два последние потенциала - энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G , т.к. их естественные переменные наиболее удобны для химии. Другое название этих функций – изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы. Они имеют дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}, V = \text{const}$ равно максимальной работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$F_1 - F_2 = A_{\text{max}} (= A_{\text{обр}})$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу.

Аналогично, уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = \text{const}, p = \text{const}$ равно максимальной полезной (немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_1 - G_2 = A_{\text{пол}}$$

Зависимость энергии Гельмгольца (Гиббса) от объема (давления) вытекает из основного уравнения термодинамики (1.3), (1.4):

$$\{\partial F/\partial V\}_T = -p, \quad \{\partial G/\partial p\}_T = V, \quad (1.6)$$

Зависимость этих функций от температуры также можно описать с помощью основного уравнения термодинамики:

$$\{\partial F/\partial T\}_V = -S, \quad \{\partial G/\partial T\}_p = -S, \quad (1.7)$$

или с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\{\partial(\frac{F}{T})/\partial T\}_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \{\partial(\frac{G}{T})/\partial T\}_p = -\frac{H}{T^2}, \quad (1.8)$$

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них на примере энергии Гиббса.

1) По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_T^0 = \Sigma G(\text{продукты}) - \Sigma G(\text{реагенты}) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (1.9)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии - по абсолютным энтропиям участников реакции.

2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r G_f^0(\text{продукты}) - \Sigma \Delta_f G_T^0(\text{реагенты}) \quad (1.10)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 бар (стандартное состояние). Для расчета $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$ при других условиях используют соотношения (1.6) - (1.8).

Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Это свойство позволяет найти некоторые полезные соотношения между частными производными, которые называют *соотношениями Максвелла*.

Рассмотрим выражение (1.1) для внутренней энергии. Т.к. dU -полный

дифференциал, частные производные внутренней энергии по естественным переменным равны:

$$\{\partial U/\partial S\}_V = T, \quad \{\partial U/\partial V\}_S = -p,$$

Если продифференцировать первое тождество по объему, а второе ~ по энтропии, то получатся перекрестные вторые частные производные внутренней энергии, которые равны друг другу:

$$\{\partial T/\partial V\}_S = -\{\partial p/\partial S\}_V, \quad (1.11)$$

Три другие соотношения получаются при перекрестном дифференцировании уравнений (1.2)-(1.4).

$$\{\partial T/\partial p\}_S = -\{\partial V/\partial S\}_p, \quad (1.12)$$

$$\{\partial S/\partial V\}_T = -\{\partial p/\partial T\}_V, \quad (1.13)$$

$$\{\partial V/\partial T\}_p = -\{\partial S/\partial p\}_T, \quad (1.14)$$

Задачи

- 1.1. Выразите внутреннюю энергию как функцию переменных G , T , p .
- 1.2. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре:
 - а) для произвольных систем; б) для идеального газа.
- 1.3. Известно, что внутренняя энергия некоторого вещества не зависит от его объема. Как зависит давление вещества от температуры?
- 1.4. Выразите производные $\left(\frac{\partial P}{\partial G}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_G$ через другие термодинамические параметры и функции.
- 1.5. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частичные производные энтропии по этим переменным и составьте
- 1.6. Напишите выражение для бесконечно малого изменения давления как

функции энергии Гиббса и температуры. Найдите частичные производные давления по этим переменным и составьте соответствующие уравнения Максвелла.

1.7 Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества записывается следующим образом:

$$F = a + T(b - c - b \cdot \ln T - d \cdot \ln V)$$

где a, b, c, d - константы. Определите давление, энтропию и теплоемкость C_V этого тела. Дайте физическую интерпретацию константам a, b, d .

1.8 Для некоторой системы известна энергия Гиббса :

$$G(T, p) = aT(1 - \ln T) + RT \ln(p) - TS_0 + U_0,$$

где a, R, S_0, U_0 - константы. Найдите уравнение состояния $p(V, T)$ и зависимость $U(V, T)$ для этой системы.

1.9. Зависимость мольной энергии Гельмгольца некоторой системы от температуры и объема имеет вид:

$$F = -cT \ln T + dT - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + F_0$$

где a, b, c, d - константы. Выведите уравнение состояния $p(V, T)$ для этой системы. Найдите зависимость внутренней энергии от объема и температуры $U(V, T)$. Каков физический смысл постоянных a, b, c ?

1-10. Найдите зависимость мольной внутренней энергии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля)

$$p = \frac{RT}{V} \cdot \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right)$$

где $B(T)$ — известная функция температуры.

1-11. Для решеточного газа известно уравнение состояния:

$$p(V, T) = -\frac{RT}{a} \ln \left(1 - \frac{a}{V} \right)$$

(a - постоянная). Найдите зависимость внутренней энергии от объема и

энтальпии от давления для такого газа.

1. 12. Для некоторого газа известно уравнение состояния:

$$p(V, T) = \frac{RT}{V} \cdot \left(1 + \frac{a}{V} + \frac{b}{V^2} \right)$$

(a, b - постоянные). Найдите зависимость внутренней энергии от объема для такого газа.

1-13. Для некоторого вещества зависимость теплоемкости от температуры имеет вид $C_v = aT^3$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии от температуры в этом диапазоне.

1-14. Для некоторого вещества зависимость внутренней энергии от температуры имеет вид: $U = aT^4 + U_0$ при температуре 0 - 10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и теплоемкости C_v от температуры в этом диапазоне.

1-15. Один моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 при температуре T . Найдите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG для этого процесса.

5-16. Вычислите изменение H , U , F , G , S при одновременном охлаждении

от 2000 К до 200 К и расширении от 0.5 м^3 до 1.35 м^3 0.7 молей азота

($C_v = 5/2 R$). Энтропия газа в исходном состоянии равна $150 \text{ Дж-моль}^{-1}\text{-К}^{-1}$, газ можно считать идеальным.

1-17. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 атм до 3 атм при 298К: а) одного моля жидкой воды; б) одного моля водяного пара (идеальный газ).

1-18. Вычислите изменение энергии Гиббса при изменении давления от 1 атм до 0.01 атм при 298 К: а) одного моля жидкого бензола (плотность 0.89 г-см^{-3}); б) одного моля паров бензола (идеальный газ).

1-19. Пусть известна стандартная энергия Гиббса реакции при температуре T_1 . Найдите стандартную энергию Гиббса при температуре T_2 , считая, что: а) энтальпия реакции не зависит от температуры, б) изменение теплоемкости в

реакции не зависит от температуры.

1-20. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95°C и 1 атм равно 546 Дж-моль^{-1} . Рассчитайте энтропию паров воды при 100°C , если энтропия жидкой воды равна $87.0 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 95°C ?

1-21. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 104°C и 1 атм равно $-437 \text{ Дж-моль}^{-1}$. Рассчитайте энтропию паров воды при 100°C , если энтропия жидкой воды равна $87.0 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 104°C ?

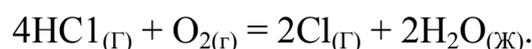
1-22. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 97°C и 1 атм, энтропия жидкой и газообразной воды при этой температуре равна 87.0 и $186.3 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, соответственно. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды будет равно 0 при 97°C ?

1-23. Давление над одним молем твердой меди при температуре 25°C увеличили от 1 до 1000 атм. Найти ΔU , ΔH , ΔS , ΔF . Медь считать несжимаемой, плотность 8.96 г-см^{-3} , изобарический коэффициент теплового расширения $\frac{1}{V} \left\{ \frac{\partial V}{\partial T} \right\}_p = 5.01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

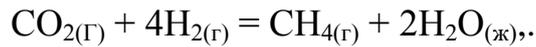
1-24. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ жидкой и газообразной воды, если известны следующие

данные: $\Delta_f G_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241.82 \text{ кДж-моль}^{-1}$, $\Delta_f G_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285.83 \text{ кДж-моль}^{-1}$, $S_{298}^0 (\text{H}_2) = 130.68 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S_{298}^0 (\text{O}_2) = 205.14 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 188.83 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = 69.91 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1-25. Используя стандартные табличные данные, рассчитайте $\Delta_r G_{298}^0$ химической реакции:

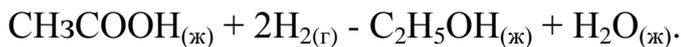


1-26. Рассчитайте $\Delta_r G_{298}^0$ для химической реакции:



1-27. Найдите стандартную энергию Гиббса образования NH_3 при температурах 298 и 400 К, используя табличные данные. Примите, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

1-28. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца при 60°C для химической реакции:



Практическое занятие № 2

Фазовое равновесие и тепловые эффекты при фазовых переходах

В связи с постоянством состава однокомпонентной системы химический потенциал индивидуального вещества совпадает с мольной энергией Гиббса (G^m). В однокомпонентной системе условием равновесия между двумя фазами при постоянстве давления и температуре является равенство мольных энергии Гиббса компонентов в сосуществующих фазах. Если температура изменяется при постоянном давлении или давление изменяется при постоянной температуре, то равновесие нарушается, и одна из фаз исчезает. Соответствующие изменения (G^m) можно рассчитать по уравнениям:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G^m}{\partial T}\right)_p = -S^m, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G^m}{\partial p}\right)_T = V^m$$

где S^m и V^m - мольные энтропия и объем.

Условие сосуществования двух фаз при одновременном изменении давления p и температуры T описывается уравнением Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (2.1)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ - мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между модификациями).

$\Delta V_{\text{ф.п.}}$ - разность мольных объемов фаз находящихся в равновесии.

В случаях испарения и возгонки уравнение (2.1) можно упростить считая, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости твердого тела) $V_{\text{к.ф.}}$ по сравнению с мольным объемом пара $V_{\text{пар}}$ можно пренебречь, и что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Подставляя $(V_{\text{пар}} - V_{\text{к.ф.}}) \approx V_{\text{пар}}$ и $V_{\text{пар}} = \frac{RT}{p}$, получаем уравнение Клаузиуса-Клайперона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{TV_{\text{пар}}} = \frac{p\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}$$

или после преобразования

$$\frac{dp}{p} = d\ln p = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Интегрирование в предположении, что $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ не зависит от температуры (что справедливо в узких интервалах температур), дает

$$\int d\ln p = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} + C.$$

где C - константа интегрирования. Следовательно, зависимость $\ln p$ от $1/T$ должна быть линейной, а наклон прямой равен $-\Delta H_{\text{ф.п.}}/R$.

Интегрирование в пределах p_1, p_2 и T_1, T_2 дает:

$$\int_{p_1}^{p_2} d\ln p = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По этому уравнению можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны соотношением

$$\Delta_{\text{возг}}H = \Delta_{\text{пл}}H + \Delta_{\text{исп}}H$$

Энтальпию испарения жидкости можно приближенно оценить по *правилу Трутона*, согласно которому мольная энтропия испарения в нормальной точке кипения (при 1 атм; приблизительно постоянна).

$$\Delta_{\text{исп}}S = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{T_{\text{кип}}} \approx 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$$

Правило хорошо выполняется для неполярных жидкостей.

Зависимость энтальпии фазового перехода от температуры можно рассчитать по *закону Кирхгофа*.

$$\Delta H_{\text{ф.н.}}(T_2) = \Delta H_{\text{ф.н.}}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

или

$$\Delta H_{\text{ф.н.}}(T) = \Delta H_{\text{ф.н.}}(T^*) + \int_T^{T^*} \Delta C_p dT \quad (2.2)$$

ΔC_p — разность экстраполированных значений теплоемкостей соответствующих фаз, $\Delta H_{\text{ф.н.}}(T^*)$ — энтальпия равновесного фазового перехода, T^* — температура равновесного фазового перехода.

Для небольших интервалов температуры можно считать, что

$\Delta C_p = \text{const}$. В этом случае из уравнения (2.2) получаем:

$$\Delta H_{\text{ф.н.}}(T) = \Delta H_{\text{ф.н.}}(T^*) - \Delta C_p T^* + \Delta C_p T = \Delta H_0 + \Delta C_p T \quad (2.3)$$

Подставляя уравнение (6.5) в уравнение (6.2), получаем:

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + C.$$

В котором C определяют из известных значений p , ΔH_0 и ΔC_p . Описанные выше фазовые превращения относятся к *фазовым переходам первого рода*; т.е. таким равновесным переходам вещества из одной фазы в другую, при которых скачкообразно изменяются первые производные от химического потенциала, т.е. S^m и V^m (Рис. 2.1). При *фазовых переходах второго рода* первые производные от химического потенциала *непрерывны*, а вторые производные претерпевают скачки: теплоёмкость, коэффициент объёмного расширения α и коэффициент изо-термической сжимаемости β

(Рис.2.1). Связь между давлением и температурой для фазовых переходов второго рода даётся уравнениями Эренфеста:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_{p, \text{ ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} V^m \Delta \alpha}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta}$$

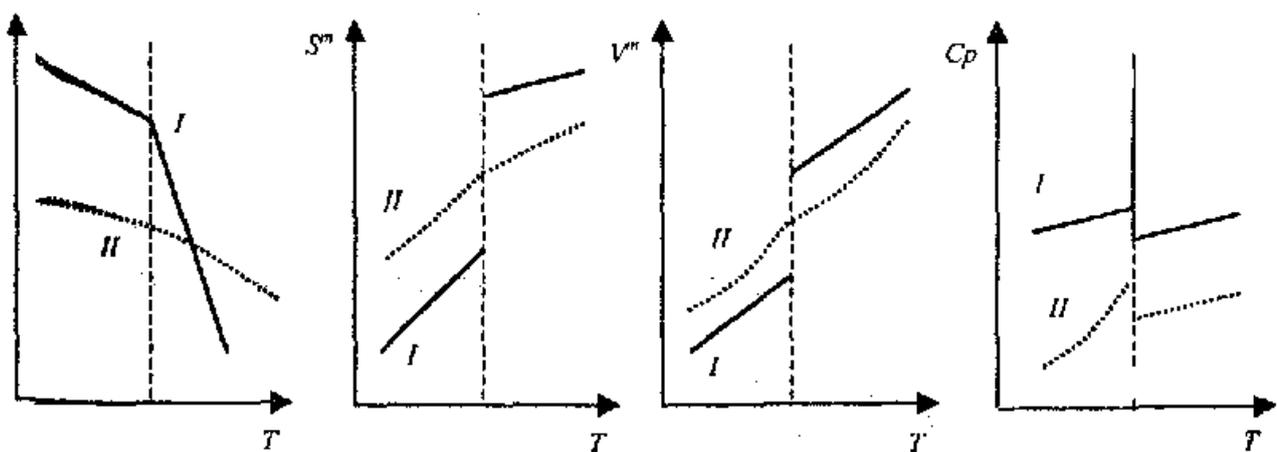


Рис.2.1. Изменение термодинамических функций при фазовых переходах 1-го и 2-го рода.

Задачи

2.1. Рассчитайте давление, при котором две формы CaCO_3 - кальцит и аргонит находятся в равновесии при 25°C . Значения $\Delta_f G^0$ кальцита и аргонита при 25°C равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж моль $^{-1}$, соответственно. Плотности кальцита и аргонита равны $2,71$ и $2,93$ г см $^{-3}$, соответственно, и не зависят от давления.

2.2 Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ($\sim 38,87^\circ\text{C}$) равны $13,690$ и $14,193$ г-см $^{-3}$, соответственно. Энтальпия плавления ртути равна $2,33$ кал-г $^{-1}$. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

2.3. Температура кипения жидкого метанола равна $34,7^\circ\text{C}$ при давлении 200 Торр

и 49.9°C при давлении 400 Торр. Найдите температуру кипения метанола при нормальном давлении.

2.4. Давление пара диэтилового эфира при 10°C равно 286.8 Торр, а при 20°C - 432.8 Торр. Определите мольную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения эфира.

2.5. Давление пара дихлорметана при 24.1°C равно 400 Торр, а его энтальпия испарения равна 28.7 кДжмоль. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет равно 500 Торр.

2.6. Давление пара твердого CO₂ равно 133 Па при -134.3°C и 2660 Па при -114.4°C. Рассчитайте энтальпию возгонки.

2.7. Давление пара (Торр) жидкости в интервале температур 200 — 260 К описывается уравнением:

$$\ln(p) = 16.255 - 2501.8/T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения жидкости.

2.8. Давление пара (торр) жидкого бензола C₆H₆ между 10°C и 80°C описывается уравнением:

$$\lg(p) = 7.960 - 1780/T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения бензола.

2.9. Давление пара жидкого нафталина C₁₀H₈ равно 10 Торр при 85.8°C и 40 Торр при 119.3°C. Определите энтальпию испарения, нормальную точку кипения и энтропию испарения в нормальной точке кипения.

2.10. Нормальная точка кипения гексана равна 69.0°C. Оцените а) мольную энтальпию испарения и б) давление пара гексана при 25°C и 60°C.

2.11. При 0°C энтальпии испарения и плавления воды равны 595 и 79.7 кал-г соответственно. Давление пара воды при 0°C равно 4.58 Торр. Рассчитайте давление пара льда при -15°C, считая, что изменение энтальпии не зависит от температуры. 72

2.12. Рассчитайте температуру кипения воды на вершине Эвереста (высота 8850

м). Энтальпию испарения воды примите равной $40.67 \text{ кДж-моль}^{-1}$. Для расчета атмосферного давления на вершине воспользуйтесь барометрической формулой.

2.13. Уксусная кислота имеет следующие давления насыщенного пара:

$T, \text{ К}$	363	383	403
$p, \text{ Торр}$	293	583	1040

Определите молярную массу уксусной кислоты в газовой фазе, если известно, что $\Delta_{исп} H = 24.35 \text{ кДж-моль}^{-1}$.

2.14. Давление пара (в Торр) твердого и жидкого SO_2 выражается уравнениями

$$\lg p_{(тв)} = 10.5916 - 1871.2/T; \quad \lg p_{(ж)} = 8.3186 - 1425.7/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta H_{пл}(\text{SO}_2)$ в тройной точке.

6.15. Давление пара (в Торр) над твердым и жидким UF_6 выражается уравнениями

$$\lg p_{(тв)} = 10.648 - 2559.5/T; \quad \lg p_{(ж)} = 7.540 - 1511.3/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta H_{пл}(\text{UF}_6)$ в тройной точке.

2.16. Давление пара над твердым Cl_2 равно 352 Па при -112°C и 35 Па при -126.5°C , а давление пара над жидким Cl_2 равно 1590 Па при -100°C и 7830 Па при -80°C . Определите координаты тройной точки и $\Delta H_{пл}(\text{Cl}_2)$.

2.17. Давление пара над твердым C_6H_6 равно 299 Па при -30°C и 3270 Па при 0°C , а давление пара над жидким C_6H_6 равно 6170 Па при 10°C и 15800 Па при 30°C . Определите координаты тройной точки и для $\Delta H_{пл}(\text{C}_6\text{H}_6)$.

2.18. Давление пара над твердым SnBr_4 равно 0.116 Торр при 9.8°C и 0.321 Торр при 21.0°C , а давление пара над жидким SnBr_4 равно 0.764 Торр при 30.7°C и 1.493 Торр при 41.4°C . Определите координаты тройной точки и $D_{пл}(\text{SnBr}_4)$.

2.19. Давление пара 2,2-диметилбутанола-1 (Торр) выражается уравнением:

$$\lg(p) = -4849.3/T - 14.701 \lg T + 53.1187.$$

Рассчитайте а) нормальную точку кипения, б) энтальпию испарения в нормальной точке кипения, в) энтальпию испарения при 25°C .

2.20. Рассчитайте давление пара воды при 200°C , принимая, что

а) $\Delta_{исп} H = 40.67 \text{ кДж-моль}^{-1}$ и не зависит от температуры;

б) $\Delta C_p = -42 \text{ Дж-моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2.21. Определите температуру перегонки гликоля при давлении в вакуумной системе 20 Торр, если нормальная температура кипения составляет 470 К, а энтальпия испарения равна $49.63 \text{ кДж-моль}^{-1}$.

2.22. Мольный объём некоторого твёрдого вещества при 1.00 атм и температуре плавления 350.75 К равен $161.0 \text{ см}^3\text{-моль}^{-1}$. Мольный объём жидкости при этих же условиях равен $163.3 \text{ см}^3\text{-моль}^{-1}$. При возрастании давления до 100 атм температура плавления увеличивается до 351.26 К. Рассчитайте энтальпию и энтропию плавления твёрдого вещества

2.23. Мольный объём некоторого твёрдого вещества при 1.00 атм и температуре плавления 427.15 К равен $142.0 \text{ см}^3\text{-моль}$. Мольный объём жидкости при этих же условиях равен $152.6 \text{ см}^3\text{-моль}$. При возрастании давления до 1.2 МПа температура плавления увеличивается до 429.26 К. Рассчитайте энтальпию и энтропию плавления твёрдого вещества.

2.24. Какая часть энтальпии испарения воды тратится на расширение водяного пара?

2.25. Энтальпия плавления ртути равна $2.292 \text{ кДж Моль}^{-1}$, изменение мольного объёма при нормальной температуре кристаллизации 234.3 К составляет $0.517 \text{ см}^3\text{-моль}^{-1}$. При какой температуре будет кристаллизоваться ртуть, находящаяся в основании столба ртути высотой 10.0 м, если плотность её равна 13.6 г-см^{-3} ?

Практическое занятие № 3

Сумма по состояниям и ее связь с термодинамическими функциями идеальных и реальных газов

Сумма по состояниям (синоним - статистическая сумма) — это нормирующий множитель функции распределения канонического ансамбля. Если известны уровни энергии системы E_i и их статистические веса g_i , (т.е., число уровней с энергией E_i), то сумма по состояниям имеет вид:

$$Z(T,V,N) = \sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right); \quad (3.1)$$

где T - температура, V — объем системы, N - число частиц. Название «сумма по состояниям» отражает тот факт, что функция $Z(T,V,N)$ представляет собой сумму больцмановских множителей для каждого из уровней энергии.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе.

Если аналитически или численно удастся вычислить сумму по состояниям системы, то можно рассчитать все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы. Таким образом, основная задача статистической термодинамики сводится к расчету сумм по состояниям термодинамических систем.

Свойства суммы по состояниям

1. Сумма по состояниям - безразмерная величина. Она зависит от температуры, объема и числа частиц: $Z = Z(T,V,N)$. От температуры она зависит явным образом, а от объема и числа частиц зависят уровни энергии: $E_i = E_i(V,N)$.
2. Сумма по состояниям - не абсолютная величина: она определена с точностью до постоянного множителя, который зависит от выбора точки отсчета энергии. Если сдвинуть точку отсчета, т.е. изменить все уровни энергии на одну и ту же величину: $E_i \rightarrow E_i + \Delta E$ то все больцмановские множители увеличатся (или уменьшатся) в одно и то же число раз, и во столько же раз изменится сумма по состояниям:

$$Z \rightarrow Z \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right);$$

обычно за точку отсчета принимают энергию системы при абсолютном нуле, U_0 .

3. Сумма по состояниям - монотонно возрастающая функция температуры. Это следует из того, что производная $(\partial Z/\partial T)_{V,N}$ рассчитанная из определения (3.1), положительна при любых температурах.
4. Если систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы так, что каждый уровень энергии можно представить в виде суммы: $E_i = E_{i1} +$

E_{i2} , то сумма по состояниям разбивается на сомножители: $Z=Z_1Z_2$, где функции Z_1 и Z_2 определены выражением (3.1), но суммирование в нем распространяется только на уровни энергии данной подсистемы.

5. Главное свойство суммы по состояниям - ее связь с термодинамическими функциями.

Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями

Внутреннюю энергию термодинамической системы можно представить как среднюю энергию по всем уровням с учетом их заселенности:

$$U - U_0 = \frac{\sum E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

где U_0 - энергия при абсолютном нуле $T = 0$. Правую часть этого выражения можно преобразовать с помощью определения суммы по состояниям (3.1):

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \quad (3.2)$$

Таким образом, зная сумму по состояниям, можно определить внутреннюю энергию как функцию температуры и объема. Дифференцируя (3.1) по температуре, находим выражение для изохорной теплоемкости:

$$C_V = \left\{\frac{\partial U}{\partial T}\right\}_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V$$

Другое основное соотношение связывает сумму по состояниям и энергию Гельмгольца:

$$F - U_0 = -kT \ln Z \quad (3.3).$$

Дифференцируя функцию F по температуре и объему, можно найти энтропию и давление:

$$S = -\left\{\frac{\partial F}{\partial T}\right\}_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_0}{T}, \quad (3.4)$$

$$p = - \left\{ \frac{\partial F}{\partial V} \right\}_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (3.5).$$

Последнее соотношение есть термическое уравнение состояния, т.е. зависимость давления от объема и температуры.

Пользуясь соотношениями (3.2) - (3.5), можно найти и другие термодинамические функции: изобарную теплоемкость, энтальпию и энергию Гиббса. Все термодинамические функции определяются не самой суммой по состояниям, а ее логарифмом.

Молекулярная сумма по состояниям идеальных газов

Сумма по состояниям идеального газа, состоящего N одинаковых частиц, может быть выражена через сумму по состояниям одной частицы Q :

$$Z_{\text{идеаль.}} = \frac{Q^N}{N!}$$

где множитель $1/N!$ учитывает принцип неразличимости частиц.

Во многих случаях уровни энергии молекулы идеального газа можно разбить на слагаемые, соответствующие различным видам движения - поступательному, вращательному, колебательному, электронному и ядерному:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост.}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол.}} + \varepsilon_{\text{эл.}} + \varepsilon_{\text{яд.}} + \varepsilon_0,$$

поэтому молекулярная сумма по состояниям разбивается на сомножители:

$$Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вр.}} = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вр-кол.}} \cdot Q_{\text{эл.}} \cdot Q_{\text{яд.}}$$

а) Поступательную сумму по состояниям можно рассчитать по формуле

$$Q_{\text{поступ.}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$$

где V - объем, в котором движется молекула.

б) В простейшем случае, в модели *жесткого ротатора*, которая описывает линейные молекулы с постоянными межъядерными расстояниями, уровни энергии зависят только от вращательного квантового числа J : $E_j = hcB J(J+1)$, где B - вращательная постоянная (размерность - см^{-1}) которая определяется моментом инерции молекулы, c - скорость света. Каждый вращательный уровень имеет статистический вес $g_J = 2J + 1$. Вращательная сумма по состояниям зависит от

симметрии молекулы и равна :

$$Q_{\text{вращ.}} = \frac{kT}{hcB}.$$

в) Колебания ядер описывают с помощью модели *гармонического осциллятора*, в котором уровни энергии линейно зависят от колебательного квантового числа:

$$E_n = hc\nu_n$$

где ν - частота колебаний (в см^{-1}); энергия состояния с $n = 0$ принята за точку отсчета. Колебательные уровни энергии невырождены, статистический вес равен 1.

Сумма по состояниям гармонического осциллятора с частотой ν равна:

$$Q_\nu = \left(1 - \exp\left[-\frac{hc\nu}{kT}\right]\right)^{-1}$$

г) Молекулярные суммы по состояниям для отдельных видов движения можно использовать для расчета абсолютных и относительных заселенностей отдельных энергетических уровней по закону распределения Больцмана:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right]}{Q}$$

Задачи

- 3.1. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при $250 \text{ }^\circ\text{C}$?
- 3.2. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E. При какой температуре : а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне, б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях, в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях ?
- 3.3. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 800 и 1700 см^{-1} . Нижний уровень невырожден, средний – трехкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см^{-1}) и заселенность нижнего уровня при температуре 1300 K . Значение постоянной

$hc/k = 1.44 \text{ см К}$.

3.4. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E. Найдите молекулярную сумму по состояниям и рассчитайте зависимость мольной внутренней энергии от температуры.

3.5. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для N_2 при нормальных условиях, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для H_2 при температуре 298 К и давлении 101,3 кПа равна $6,70 \cdot 10^{23}$.

3.6. Пусть для некоторой молекулы при больших температурах молекулярная сумма по состояниям равна: $Q = 2 - \epsilon/kT$. Найдите выражение для: а) мольной средней энергии; б) мольной энтропии; в) мольной изохорной теплоемкости.

Практическое занятие № 4

Термодинамика химических процессов

Химическим равновесием называется такое состояние системы при фиксированных естественных переменных, при котором её характеристическая функция будет минимальна. Если в системе протекает обратимая химическая реакция



то при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, и с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси. В состоянии равновесия сумма химических потенциалов μ_i всех составляющих системы, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, равна нулю $\sum v_i \mu_i = 0$.

$$v_k \mu_k + v_{k+1} \mu_{k+1} + \dots + v_i \mu_i + \dots + v_n \mu_n - v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2 - v_3 \mu_3 - \dots - v_i \mu_i + \dots = 0 \quad (4.1)$$

Химический потенциал μ_i , каждого участника реакции является функцией активности a , этого вещества:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (4.2)$$

где $\mu_i^0(T)$ - стандартный химический потенциал.

Поэтому из уравнения (4.1) и (4.2) следует, что

$$\begin{aligned} & \nu_k \mu_k + \nu_{k+1} \mu_{k+1} + \dots + \nu_n \mu_n - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 - \nu_3 \mu_3 - \dots - \nu_{k-1} \mu_{k-1} + \dots \\ & = -RT \ln \left(\frac{a_k^{\nu_k} a_{k+1}^{\nu_{k+1}} \dots a_i^{\nu_i} \dots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} a_3^{\nu_3} \dots} \right) = -RT \ln K_a \end{aligned}$$

где K_a – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные активности a_i , реагентов:

$$K_a = \frac{a_k^{\nu_k} a_{k+1}^{\nu_{k+1}} \dots a_i^{\nu_i} \dots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} a_3^{\nu_3} \dots}$$

Для идеальных систем константа равновесия выражается через равновесные концентрации C_i ,

$$K_p = \frac{C_k^{\nu_k} C_{k+1}^{\nu_{k+1}} \dots C_i^{\nu_i} \dots}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} \dots},$$

через равновесные парциальные давления p_i

$$\frac{P_k^{\nu_k} P_{k+1}^{\nu_{k+1}} \dots P_i^{\nu_i} \dots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} P_3^{\nu_3} \dots} = K_p.$$

Константа равновесия связана со стандартным изменением энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ химической реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

Изменение $\Delta_r G$ в химической реакции при заданных активностях a_i , парциальных давлениях p_i , или концентрациях c_i , реагирующих веществ можно рассчитать по уравнению *изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)*:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_k^{\nu_k} a_{k+1}^{\nu_{k+1}} \dots a_i^{\nu_i} \dots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} a_3^{\nu_3} \dots} \right)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_k^{V_k} P_{k+1}^{V_{k+1}} \dots P_i^{V_i} \dots}{P_1^{V_1} P_2^{V_2} P_3^{V_3} \dots} \right)$$

Значение $\Delta_r G^\circ$ при заданной температуре и давлении 1 бар определяют с помощью справочных данных, эта величина характеризует состояние равновесия, по ней рассчитывают равновесный состав смеси при стандартных условиях.

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Интегрирование этого уравнения в предположении, что $\Delta_r H^\circ$ реакции не зависит от температуры, дает:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + C$$

где C - константа интегрирования. Таким образом, зависимость $\ln K_p$ от $1/T$ должна быть линейной, а наклон прямой равен $-\Delta_r H^\circ/R$. Интегрируя в пределах K_1, K_2 и T_1, T_2 , получим:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать $\Delta_r H$ реакции. Соответственно, зная $\Delta_r H$ реакции и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

Задачи

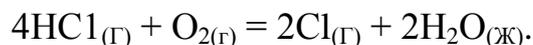
4-1. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^\circ$ жидкой и газообразной воды, если известны следующие данные:

$$\Delta_f G_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241.82 \text{ кДж-моль}^{-1}, \quad \Delta_f G_{298}^\circ \{\text{H}_2\text{O}_{(ж)}\} = -285.83 \text{ кДж-моль}^{-1},$$

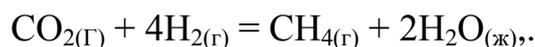
$$S_{298}^\circ (\text{H}_2) = 130.68 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ -K}^{-1}, \quad S_{298}^\circ (\text{O}_2) = 205.14 \text{ Дж-моль}^{-1} \text{ -K}^{-1},$$

$$S_{298}^{\circ}(H_2O_{(г)}) = 188.83 \text{ Дж-моль}^{-1}\text{-К}^{-1}, \quad S_{298}^{\circ}(H_2O_{(ж)}) = 69.91 \text{ Дж-моль}^{-1}\text{-К}^{-1}.$$

4-2. Используя стандартные табличные данные, рассчитайте $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ химической реакции:

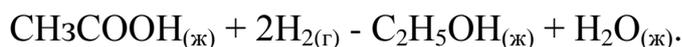


4-3. Рассчитайте $\Delta_r G_{298}^{\circ}$ для химической реакции:

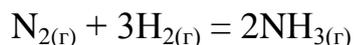


4-4. Найдите стандартную энергию Гиббса образования NH_3 при температурах 298 и 400 К, используя табличные данные. Примите, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

4-5. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца при 60°C для химической реакции:



4.6. Для реакции



при 298 К $K_p = 6,0 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H^{\circ}(NH_3) = -46,1 \text{ кДж моль}^{-1}$. Определить значение константы равновесия при 500 К.

