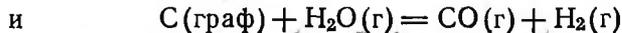
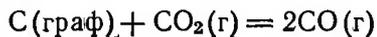
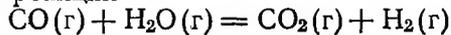


## Задачи \*

### 1. Для реакций



тепловые эффекты при постоянном давлении и 500° К соответственно равны 173,6 и 133,9 кДж. Рассчитать тепловой эффект реакции



при 1000° К, если молярные теплоемкости равны:

$$C_P^{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{H_2O(\text{г})} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T - 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

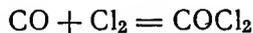
2. Молярные теплоемкости окиси углерода, хлора и фосгена равны:

$$C_P^{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{Cl_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3}T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{COCl_2} = 67,16 + 12,11 \cdot 10^{-3}T - 9,03 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Стандартные теплоты образования окиси углерода и фосгена соответственно равны —110,5 и —223,0 кДж/моль. Вычислить тепловой эффект при постоянном объеме для реакции



при температуре 600° К.

3. Теплота диссоциации карбоната кальция по реакции



\* Теплоемкость твердых и жидких веществ можно приблизительно считать не зависящей от температуры и одинаковой при постоянных давлении и объеме. Численные значения тепловых эффектов реакций приводятся при условии постоянства давления. Предполагается, что газообразные реагенты подчиняются законам идеальных газов.

при 900° С равна 178,0 кДж/моль. Молярные теплоемкости веществ:

$$C_P^{CaCO_3(\text{т})} =$$

$$= 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{CaO(\text{т})} = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{CO_2(\text{г})} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Вывести уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры. Определить количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000° С.

4. Теплота испарения воды при 30° С равна 2427 кДж/кг, а при 20° С — 2452 кДж/кг. Оценить среднее значение молярной теплоемкости водяного пара в интервале температур от 20 до 30° С, если молярная теплоемкость жидкой воды 75,31 Дж/моль·град. Вычислить расхождение между полученным и табличным значением 33,56 Дж/моль·град при постоянном давлении водяного пара в этом интервале температур.

5. Стандартные теплоты образования FeO (т), CO (г) и CO<sub>2</sub> (г) соответственно равны —263,7; —110,5; —393,5 кДж/моль. Определить количество теплоты, которое выделится при восстановлении 100 кг окиси железа (II) окисью углерода при 1200° К и постоянном давлении, если молярные теплоемкости реагентов равны:

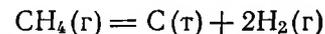
$$C_P^{Fe} = 19,25 + 21,0 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{FeO} = 52,80 + 6,24 \cdot 10^{-3}T - 3,19 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

6. Вывести уравнение зависимости теплового эффекта реакции



от температуры, а также вычислить тепловой эффект этой реакции при 1000° К, если его значение при стандартных условиях равно 74,85 кДж, а молярные теплоемкости реагентов составляют:

$$C_P^{\text{C}} = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3}T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{CH}_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3}T + 1,12 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

7. Вычислить теплоту образования хлорида алюминия при 500° К, если стандартная теплота образования равна -697,4 кдж/моль, молярные теплоемкости  $\text{AlCl}_3$  (г),  $\text{Al}$  (г) и  $\text{Cl}_2$  (г) соответственно равны:

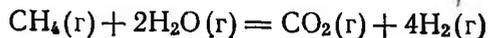
$$C_P^{\text{AlCl}_3} = 55,44 + 117,2 \cdot 10^{-3}T \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{Al}} = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3}T \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3}T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

температура плавления  $\text{AlCl}_3$  465,6° К и теплота плавления 35,48 кдж/моль, молярная теплоемкость жидкого  $\text{AlCl}_3$  130,5 дж/моль·град.

8. Вычислить тепловой эффект реакции



при 500° С, если он при стандартных условиях равен 165,0 кдж, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_P^{\text{CH}_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3}T + 1,12 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{H}_2\text{O}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

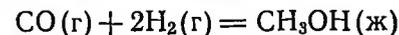
9. Рассчитать теплоту образования  $\text{AgCl}$  (г) при 150° С, если  $\Delta H_f^{\text{AgCl}(\text{г})} = -126,8$  кдж, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_P^{\text{Ag}(\text{г})} = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3}T - 0,25 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{Cl}_2(\text{г})} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3}T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{AgCl}(\text{г})} = 62,26 + 4,18 \cdot 10^{-3}T - 11,30 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

10. Вычислить тепловой эффект реакции



при 500 и 1000° К, если при 300° К тепловой эффект этой реакции равен 90,72 кдж, а значения молярных теплоемкостей следующие:

$$C_P^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})} = 81,6 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

11. Для этана, этилена и водорода зависимости теплоемкостей от температуры описываются следующими уравнениями:

$$C_P^{\text{C}_2\text{H}_6} = 4,49 + 182,3 \cdot 10^{-3}T - 74,86 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{C}_2\text{H}_4} = 4,20 + 154,6 \cdot 10^{-3}T - 81,10 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Вычислить тепловой эффект реакции гидрирования этилена при 300 и 1000° К.

12. Молярные теплоемкости при постоянном объеме для водорода, кислорода и водяного пара имеют следующие значения:

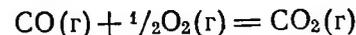
$$C_V^{\text{H}_2} = 18,97 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{\text{O}_2} = 23,15 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{\text{H}_2\text{O}} = 21,7 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Удельная теплота сгорания водорода (в жидкую воду) при 0° С равна -142,2 кдж/г. Удельная теплота испарения воды при 0° С 2551 дж/г. Рассчитать молярную теплоту образования водяного пара при 100° С.

13. Тепловой эффект реакции



при 0° С и постоянном давлении составляет -284,5 кдж/моль, а молярные теплоемкости участвующих в реакции веществ имеют следующие значения:

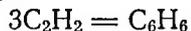
$$C_V^{CO_2} = 35,83 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{CO} = 20,1 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{O_2} = 23,15 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Рассчитать тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температурах 25 и 727° С.

14. Средняя удельная теплоемкость бензола в интервале температур от 0 до 80° С 1,745 дж/г·град. Мольная теплоемкость ацетилена в том же температурном интервале 43,93 дж/моль·град. Тепловой эффект реакции



при стандартных условиях — 630,8 кдж. Рассчитать тепловой эффект этой реакции при 75° С.

15. Мольные теплоемкости  $Cl_2$  (г),  $H_2$  (г) и  $HCl$  (г) при постоянном объеме имеют следующие значения:

$$C_V^{Cl_2} = 28,38 + 1,05 \cdot 10^{-3}T - 2,52 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{H_2} = 18,97 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{HCl} = 18,22 + 4,6 \cdot 10^{-3}T + 1,09 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

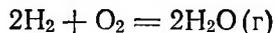
Определить температурную зависимость теплового эффекта реакции



при постоянном давлении, если при 25° С он равен —92,3 кдж/моль. Рассчитать тепловой эффект данной реакции при 1000° С.

16. Вычислить мольную теплоту испарения воды при 120° С. Удельная теплота испарения воды при 100° С 2255 дж/г. Удельные теплоемкости жидкой воды и пара соответственно равны 4,184 и 1,864 дж/г·град (считать их приближенно постоянными в этом интервале температур).

17. Рассчитать тепловой эффект реакции



при 1000° К, если  $\Delta H_{f,H_2O(g)}^\circ = -241,84$  кдж/моль, а значения мольных теплоемкостей следующие:

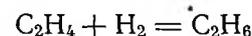
$$C_P^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{H_2O(g)} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

18. Теплота конденсации этилового спирта при 15° С равна —27,62 кдж/моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его пара в пределах от 0 до 78° С соответственно равны 2,418, и 1,597 дж/г·град. Определить количество теплоты, необходимой для испарения 500 г спирта при 60° С.

19. Вычислить тепловой эффект реакции гидрирования этилена



при 1000° К, если при стандартных условиях он равен 128 кдж, а значения мольных теплоемкостей следующие:

$$C_P^{C_2H_6} = 4,50 + 182 \cdot 10^{-3}T - 74,86 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

$$C_P^{C_2H_4} = 4,20 + 154,59 \cdot 10^{-3}T - 81,09 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

20. Вычислить теплоту образования аммиака при 700° С, если при 25° С она равна 46,19 кдж/моль, а мольные теплоемкости следующие:

$$C_P^{NH_3} = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3}T + 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{H_2} = 18,97 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_V^{N_2} = 19,57 + 4,27 \cdot 10^{-3}T \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

21. Удельная теплота сгорания графита при 290° К равна —394,5 кдж/г-атом, а удельная теплота сгорания алмаза при той же температуре —395,4 кдж/г-атом. Удельные теплоемкости этих веществ соответственно равны 0,710 и 0,505 дж/г·град. Рассчитать тепловой эффект аллотропного перехода графита в алмаз при 0° С.

22. Вычислить теплоту образования окиси цинка при 327° С, если ее  $\Delta H_f^{ZnO(T)} = -349,0$  кдж/моль. Мольные теплоемкости  $ZnO(T)$ ,  $Zn(T)$  и  $O_2(T)$  выражаются уравнениями:

$$C_P^{ZnO} = 48,99 + 5,10 \cdot 10^{-3}T - 9,12 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{Zn} = 22,38 + 10,04 \cdot 10^{-3}T \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

23. Теплота затвердевания кристаллогидрата  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  при 29° С равна  $-170,3$  дж/г, а при  $-160^\circ$  С равна нулю. Какова удельная теплоемкость этого соединения в жидком состоянии, если удельная теплоемкость в твердом состоянии  $1,443$  дж/г·град.

24. Разница в удельной теплоте растворения 1 г моноклинической и ромбической серы при 0° С равна  $-10,04$  дж/г, а при  $95,4^\circ$  С  $-13,05$  дж/г; удельная теплоемкость ромбической серы в этих интервалах температур  $0,706$  дж/г·град. Определить удельную теплоемкость моноклинической серы.

25. Теплота образования  $CO_2$  при стандартных условиях  $-393,51$  кдж/моль. Мольные теплоемкости  $C(T)$ ,  $O_2(T)$  и  $CO_2(T)$ :

$$C_P^C = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3}T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

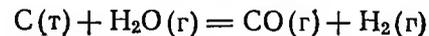
$$C_P^{O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Составить уравнение зависимости теплоты образования  $CO_2(T)$  от температуры и определить  $\Delta H_f^{CO_2(T)}$  при  $1000^\circ$  С.

26. Удельная теплота конденсации бензола при  $50^\circ$  С равна  $-414,7$  дж/г и при  $80^\circ$   $-397,1$  дж/г. Удельная теплоемкость жидкого бензола в этом интервале температур  $1,745$  дж/г·град. Вычислить удельную теплоемкость паров бензола в этом интервале температур и рассчитать расхождение между полученным и табличным значением  $1,047$  дж/г·град.

27. Стандартные теплоты образования газообразных  $CO$  и  $H_2O$  соответственно равны  $-110,5$  и  $-241,8$  кдж/моль. Вычислить тепловой эффект реакции



при  $1000^\circ$  К, если мольные теплоемкости участвующих в реакции веществ выражаются уравнениями:

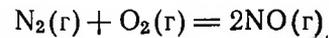
$$C_P^C = 11,19 + 10,95 \cdot 10^{-3}T - 4,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{CO} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{H_2O} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

28. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции



если при стандартных условиях он равен  $180,74$  кдж, а зависимость мольных теплоемкостей от температуры выражается уравнениями:

$$C_P^{NO} = 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3}T - 0,59 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{N_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3}T \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

29. Стандартная теплота образования  $Al_2O_3(T)$   $-1675$  кдж/моль. Рассчитать теплоту образования  $Al_2O_3(T)$  при  $600^\circ$  К, пользуясь следующими выражениями для мольных теплоемкостей:

$$C_P^{Al} = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3}T \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{O_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{Al_2O_3} =$$

$$= 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3}T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

30. Рассчитать тепловой эффект реакции



при 500° К, если при 298° К он равен 84,92 кдж/моль. Мольные теплоемкости газообразных веществ следующие:

$$C_P^{\text{CH}_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3}T + 1,117 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{г})} =$$

$$= 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3}T - 63,5 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P^{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж/моль} \cdot \text{град}.$$

### § 9. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

При переходе из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется соотношением

$$dS \geq \frac{\delta\theta}{T}, \quad (\text{III},1)$$

где знак равенства относится к обратимому процессу, а знак неравенства — к необратимому.

В связи с тем, что энтропия является функцией состояния, ее изменение при протекании как обратимого, так и необратимого процесса одинаково. Для определения конечного изменения энтропии необходимо пользоваться математическими формулами для обратимых процессов, так как только в случае обратимых процессов в выражении (III,1) стоит знак равенства.

Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса. Абсолютное значение энтропии какого-либо вещества при любой температуре можно рассчитать, если известна абсолютная величина энтропии  $S_1$  при какой-либо одной температуре:

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

Значение  $S_1$  обычно находят из справочных таблиц при 25° С и стандартном давлении 1 атм.

Изменение энтропии вычисляют по следующим уравнениям:

1. Изменение энтропии при нагревании  $n$  молей любого вещества от температуры  $T_1$  до  $T_2$  при  $P = \text{const}$  рассчитывается по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}. \quad (\text{III},2)$$

Если зависимость  $C_P$  от температуры описывается выражением

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

то

$$\Delta S = 2,303na \lg \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + n \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2), \quad \text{(III,3)}$$

2. Изменение энтропии при фазовом переходе рассчитывается по формуле

$$\Delta S = \frac{n\Delta H}{T}, \quad \text{(III,4)}$$

где  $\Delta H$  — теплота фазового перехода одного моля вещества;  $T$  — абсолютная температура фазового перехода.

3. Изменение энтропии при переходе  $n$  молей идеального газа из одного состояния в другое вычисляется по уравнениям:

$$\Delta S = 2,303nC_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{(III,5)}$$

или

$$\Delta S = 2,303na \lg \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}n(T_2^2 - T_1^2) + 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S = 2,303nC_P \lg \frac{T_2}{T_1} - 2,303Rn \lg \frac{P_2}{P_1}, \quad \text{(III,6)}$$

или

$$\Delta S = 2,303na \lg \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{nC}{2}(T_2^2 - T_1^2) - 2,303nR \lg \frac{P_2}{P_1},$$

$$\Delta S = 2,303nC_V \lg \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}, \quad \text{(III,7)}$$

где  $V_1, P_1, T_1$  и  $V_2, P_2, T_2$  — объем, давление, температура, характеризующие начальное и конечное состояние идеального газа соответственно;  $C_P$  и  $C_V$  — соответственно

истинные молярные теплоемкости идеального газа при постоянных давлении и объеме;  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ .

4. Изменение энтропии в процессе диффузии при смешении идеальных газов (при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ), т. е. в изотермно-изобарном процессе, вычисляются по уравнению

$$\Delta S = 2,303R \left( n_1 \lg \frac{V}{V_1} + n_2 \lg \frac{V}{V_2} \right), \quad \text{(III,8)}$$

или

$$\Delta S = -2,303R(n_1 + n_2) [N_1 \lg N_1 + N_2 \lg N_2], \quad \text{(III,9)}$$

где  $n_1, n_2$  — число молей первого и второго газа;  $N_1, N_2$  — молярные доли обоих газов;  $V_1, V_2$  — начальные объемы обоих газов;  $V$  — конечный объем смеси газов ( $V = V_1 + V_2$ ).

5. Вычисление изменения энтропии по электрохимическим данным по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H + zFE}{T}, \quad \text{(III,10)}$$

где  $\Delta H$  — тепловой эффект химической реакции;  $F$  — число Фарадея;  $E$  — электродвижущая сила (э. д. с.) электрохимического элемента, в котором протекает данная реакция;  $z$  — число электронов, участвующих в элементарном акте электродной реакции.

**Пример 1.** Определить изменение энтропии при превращении 2 г воды в пар при изменении температуры от 0 до 150°С и давлении в  $1,013 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>, если скрытая удельная теплота парообразования воды  $\Delta H = 2,255$  кдж/г, молярная теплоемкость пара при постоянном давлении

$$C_P = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \text{ дж/моль} \cdot \text{град.}$$

$C_P$  жидкой воды = 75,30 дж/моль·град.

Считать приближенно теплоемкость жидкой воды постоянной.

**Решение.** Данный процесс состоит из трех стадий:

- 1) нагревания жидкой воды от 0 до 100°С,
- 2) перехода жидкой воды в пар при 100°С,
- 3) нагревания водяного пара от 100 до 150°С.

1. Изменение энтропии в стадии I рассчитывается по формуле (III,2), учитывая, что  $C_P = \text{const}$ ,

$$\Delta S_1 = \frac{2}{18} 75,30 \cdot 2,3 \lg \frac{373}{273} = 2,61 \text{ дж/г} \cdot \text{град.}$$

2. Изменение энтропии в стадии 2 определяется по формуле (III,4)

$$\Delta S_2 = \frac{2 \cdot 2,255 \cdot 10^3}{373} = 12,09 \text{ дж/град.}$$

3. Изменение энтропии в стадии 3 рассчитывается по формуле (III,6)

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= \frac{2}{18} 30,1 \cdot 2,3 \lg \frac{423}{373} + \frac{2}{18} 11,3 \cdot 10^{-3} (423 - 373) = \\ &= 0,49 \text{ дж/град.} \end{aligned}$$

Общий прирост энтропии составит

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2,61 + 12,09 + 0,49 = 15,19 \text{ дж/град.}$$

**Пример 2.** В одном из сосудов емкостью  $0,1 \text{ м}^3$  находится кислород, в другом емкостью  $0,4 \text{ м}^3$  — азот. В обоих сосудах температура  $17^\circ \text{С}$  и давление  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ . Найти изменение энтропии при взаимной диффузии газов из одного сосуда в другой при  $P$  и  $T = \text{const}$ . Считать оба газа идеальными.

**Решение.** Изменение энтропии определяем по формуле (III,8). Число молей каждого газа находим из уравнения Менделеева — Клапейрона

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,1}{8,314 \cdot 290} = 4,2 \text{ моль,}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,4}{8,314 \cdot 290} = 16,8 \text{ моль,}$$

$$\Delta S = 2,3 \cdot 8,314 \left( 4,2 \lg \frac{0,5}{0,1} + 16,8 \lg \frac{0,5}{0,4} \right) = 91,46 \text{ дж/град.}$$

**Пример 3.** Вычислить изменение энтропии в процессе изотермного расширения  $2 \text{ моль}$  метана от  $P_1 = 101,3 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  до  $P_2 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ . Газ считать идеальным.

**Решение.** По формуле (III,6) при  $T = \text{const}$  находим

$$\Delta S = -2 \cdot 8,314 \cdot 2,3 \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{101,3 \cdot 10^5} = 76,4 \text{ дж/град.}$$

### Задачи \*

1. Рассчитать мольную энтропию окиси углерода при  $200^\circ \text{С}$  и  $50,67 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ , если энтропия при  $25^\circ \text{С}$  и  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  равна  $197,9 \text{ дж/град} \cdot \text{моль}$ , а зависимость

\* В условиях задач предполагается, что газы и пары подчиняются законам идеальных газов.

мольной теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_P = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ дж/моль} \cdot \text{град.}$$

2. Вычислить изменение энтропии при нагревании  $1 \text{ кг-моль}$  сульфида кадмия от  $-100$  до  $0^\circ \text{С}$ , если зависимость мольной теплоемкости от температуры в интервале от  $140$  до  $300^\circ \text{К}$  выражается уравнением

$$C_P = 54,0 + 3,8 \cdot 10^{-3} T \text{ дж/моль} \cdot \text{град.}$$

3. Найти изменение энтропии при нагревании  $1 \text{ г-атом}$  кадмия от  $25$  до  $727^\circ \text{С}$ , если температура плавления  $321^\circ \text{С}$  и теплота плавления равна  $6109 \text{ дж/г-атом}$ :

$$C_P^{\text{Cd(т)}} = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} T \text{ дж/моль} \cdot \text{град.};$$

$$C_P^{\text{Cd(ж)}} = 29,83 \text{ дж/моль} \cdot \text{град.}$$

4. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное  $38,28 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$ , если  $1 \text{ моль}$  идеального газа, занимающий в данных условиях  $0,02 \text{ м}^3$ , изотермически расширяется.

5. Насколько изменится энтропия в процессе изотермического расширения  $10 \text{ г}$  криптона от объема  $0,05 \text{ м}^3$  и давления  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  до объема  $0,2 \text{ м}^3$  и давления  $0,2133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ ?

6. Определить изменение энтропии, если  $0,0112 \text{ м}^3$  азота нагреваются от  $0$  до  $50^\circ \text{С}$ . Одновременно давление уменьшается от  $1,013 \cdot 10^5$  до  $1,013 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$ . Теплоемкость равна  $29,29 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$ .

7. Найти изменение энтропии при изотермическом сжатии  $1 \text{ моль}$  паров бензола при  $80^\circ \text{С}$  от  $0,4053 \cdot 10^5$  до  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  с последующей конденсацией и охлаждением жидкого бензола до  $60^\circ \text{С}$ . Нормальная температура кипения бензола  $80^\circ \text{С}$ ; мольная теплота испарения бензола  $30,88 \text{ кдж/моль}$ ; удельная теплоемкость жидкого бензола  $1,799 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$ .

8. Вычислить изменение энтропии при смешении  $0,001 \text{ м}^3$  водорода с  $0,0005 \text{ м}^3$  метана, если исходные газы и образующаяся смесь газов находится при  $25^\circ \text{С}$  и  $0,912 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ .

9. В сосуд, содержащий  $0,001 \text{ м}^3$  воды при  $20^\circ \text{С}$ , погружена железная пластинка массой  $10 \text{ г}$ , нагретая до

200° С. Чему равно изменение энтропии, если

$$c_p^{\text{Fe}(T)} = 25,52 \text{ Дж/г-атом} \cdot \text{град},$$

$$c_p^{\text{H}_2\text{O}(ж)} = 77,82 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

10. Рассчитать изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при 80° С с 10 кг воды при 20° С. Удельную теплоемкость воды считать постоянной и равной 4,184 Дж/г·град.

11. Определить изменение энтропии в процессе сжижения 1 моль метана, если начальная температура равна 25° С, а конечная 111,8° К. Мольная теплота испарения метана при 111,8° К равна 8234,0 Дж/моль и мольная теплоемкость  $c_p^{\text{CH}_4(T)} = 35,79 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ . Вычислить работу сжижения метана, приняв к. п. д. равным 10%.

12. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль хлорида натрия от 25° С до 1073° К, если температура его плавления 800° С, удельная теплота плавления 516,7 Дж/г. Мольная теплоемкость

$$c_p(T) = 45,96 + 16,32 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

13. Рассчитать изменение энтропии 1 моль бензола при переходе из жидкого состояния при 25° С в пар при 100° С, если теплота испарения бензола 393,3 Дж/г, температура кипения бензола 80,2° С, мольная теплоемкость жидкого бензола равна  $c_p(ж) = 136,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ , а мольная теплоемкость паров бензола

$$c_p(г) = -33,90 + 471,87 \cdot 10^{-3}T - 298,34 \cdot 10^{-6}T^2 + 70,84 \cdot 10^{-9}T^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

14. Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль ацетона от 25 до 100° С, если удельная теплота испарения ацетона равна 514,6 Дж/г, температура кипения равна 56° С, мольные теплоемкости жидкого ацетона

$$c_p(ж) = 125 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

паров ацетона

$$c_p(г) = 22,47 + 201,8 \cdot 10^{-3}T - 63,5 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

15. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 2 моль метанола от 25 до 100° С, если удельная теплота испарения  $\text{CH}_3\text{OH}$  1100,4 Дж/г, температура кипения

64,7° С, мольные теплоемкости жидкого метанола

$$c_p(ж) = 81,56 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

и паров метанола

$$c_p(г) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3}T - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

16. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 моль твердого брома от температуры плавления —7,32 до 100° С, если удельная теплота плавления равна 67,78 Дж/г, скрытая удельная теплота испарения равна 188,5 Дж/г, температура кипения равна 59° С;  $c_p(ж) = 75,71 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ ; мольная теплоемкость паров брома

$$c_p(г) = 37,20 + 0,71 \cdot 10^{-3}T - 1,19 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

17. Определить изменение энтропии при нагревании 1 моль этанола от 25 до 100° С, если удельная теплота испарения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  863,6 Дж/г, температура кипения 78,3° С, мольные теплоемкости жидкого этанола

$$c_p(ж) = 111,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

и паров этанола

$$c_p(г) = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3}T - 108,6 \cdot 10^{-6}T^2 + 21,9 \cdot 10^{-9}T^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

18. Найти изменение энтропии при нагревании 1 моль толуола от 25 до 150° С, если удельная теплота испарения толуола 347,3 Дж/г, температура кипения 110,6° С, мольные теплоемкости жидкого толуола  $c_p(ж) = 166 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$  и паров толуола  $c_p(г) = -33,88 + 557,0 \cdot 10^{-3}T - 342,4 \cdot 10^{-6}T^2 + 79,87 \cdot 10^{-9}T^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$ .

19. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль моноклинической серы от 25 до 200° С, если удельная теплота плавления моноклинической серы 45,19 Дж/г, температура плавления 119,3° С, мольные теплоемкости жидкой серы

$$c_p(ж) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3}T - 3,305 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

и твердой серы

$$c_p(T) = 23,64 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

20. Вычислить возрастание энтропии 1 моль брома  $\text{Br}_2$ , взятого при температуре плавления —7,32° С, и пе-

реходе его из твердого состояния в пар при температуре кипения  $61,55^\circ\text{C}$ ; молярная теплоемкость жидкого брома

$$C_p(\text{ж}) = 0,4477 \text{ дж/г}\cdot\text{град};$$

теплота плавления  $67,72 \text{ дж/г}$ ; теплота испарения  $182,8 \text{ дж/г}$ .

21. Рассчитать изменение энтропии этанола при переходе из жидкого состояния при  $25^\circ\text{C}$  и  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  в пар при температуре кипения  $78^\circ\text{C}$  и  $0,0507 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ . Молярная теплота испарения этанола  $40,79 \text{ кдж/моль}$ ; удельная теплоемкость этанола

$$C_p(\text{ж}) = 2,257 + 7,104 \cdot 10^{-3}t \text{ дж/г}\cdot\text{град}.$$

В каком процессе изменение энтропии максимально?

22. Вычислить изменение энтропии при смешении  $0,0001 \text{ м}^3$  кислорода с  $0,0004 \text{ м}^3$  азота при постоянной температуре  $17^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ .

23. Каково изменение энтропии в системе, если  $0,002 \text{ м}^3$  аргона при  $100^\circ\text{C}$  и  $20\,000 \text{ кг/м}^2$  нагреваются, причем объем увеличивается до  $0,008 \text{ м}^3$ , а давление — до  $12,16 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ .

24. Смешаны  $0,002 \text{ м}^3$  гелия и  $0,002 \text{ м}^3$  аргона при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  каждый. После изотермного смешения полученная газовая смесь нагрета до  $327^\circ\text{C}$  при постоянном объеме. Вычислить общее возрастание энтропии, учитывая, что молярная теплоемкость обих газов одинакова и равна

$$C_v(\text{г}) = 12,55 \text{ дж/моль}\cdot\text{град}.$$

25. Определить изменение энтропии  $1 \text{ моль}$  хлорида натрия при нагревании от  $20$  до  $850^\circ\text{C}$ , если известно, что молярная теплоемкость твердого хлорида натрия составляет

$$C_p(\text{т}) = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3}T \text{ дж/моль}\cdot\text{град}$$

и для жидкого соединения

$$C_p(\text{ж}) = 66,53 \text{ дж/моль}\cdot\text{град};$$

теплота плавления  $31,0 \text{ кдж/моль}$ ; температура плавления  $800^\circ\text{C}$ .

26. Вычислить изменение энтропии при разделении  $1 \text{ моль}$  воздуха при  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  на чистые кислород и азот (принять состав воздуха  $21 \text{ об. \%}$  кислорода и  $79 \text{ об. \%}$  азота).

27. Энтропия жидкого этанола при  $25^\circ\text{C}$  равна  $160,7 \text{ дж/моль}\cdot\text{град}$ . Давление пара при этой температуре равно  $59,0 \text{ мм рт. ст.}$ , а теплота испарения равна  $42,635 \text{ кдж/моль}$ . Вычислить энтропию паров этанола при  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  и  $25^\circ\text{C}$ .

28. Теплоемкость при  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  для твердого магния в интервале температур от  $0$  до  $560^\circ\text{C}$  выражается уравнением

$$C_p(\text{т}) = 22,3 + 10,64 \cdot 10^{-3}T - 0,42 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ дж/г}\cdot\text{атом}\cdot\text{град}.$$

Определить изменение энтропии на  $1 \text{ г}\cdot\text{атом}$  при увеличении температуры от  $300$  до  $800^\circ\text{K}$  и при постоянном давлении  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ .

29. В термически изолированный сосуд, содержащий  $5 \text{ кг}$  воды при  $30^\circ\text{C}$ , вносят  $1 \text{ кг}$  снега, температура которого  $-10^\circ\text{C}$ . Как возрастает энтропия в происходящем процессе, если теплота плавления снега  $333,3 \text{ дж/г}$ , удельная теплоемкость снега  $2,008 \text{ дж/г}\cdot\text{град}$ , а удельная теплоемкость воды  $4,184 \text{ дж/г}\cdot\text{град}$ .

30. Рассчитать изменение энтропии при превращении  $0,1 \text{ кг}$  воды, взятой при  $0^\circ\text{C}$ , в пар при  $120^\circ\text{C}$ . Удельная теплота испарения воды при  $100^\circ\text{C}$   $2,255 \text{ кдж/г}$ ; удельная теплоемкость жидкой воды  $4,184 \text{ дж/г}\cdot\text{град}$ , удельная теплоемкость пара при постоянном давлении  $19,958 \text{ дж/г}\cdot\text{град}$ .

## § 10. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ ПО Э. Д. С. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Изменение энтропии служит критерием направления процесса и установления равновесия в изолированной системе\*. Условиями, определяющими изолированную систему, являются  $\delta Q = 0$  и  $\delta A = 0$  или, иначе,  $U, V = \text{const}$ . Отсюда из основного уравнения второго начала термодинамики

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{III},11)$$

для изолированной системы получим следующее выражение:

$$(dS)_{U,V} \geq 0, \text{ или } (\Delta S)_{U,V} \geq 0, \quad (\text{III},12)$$

\* Энтропия может служить критерием направления процесса также в адиабатных процессах.