

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

И.А. Семиохин

СБОРНИК ЗАДАЧ

по ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Часть II

Москва

2007

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

И.А. Семиохин

СБОРНИК ЗАДАЧ
по ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Часть II

Издание 2 – е, переработанное

Москва
2007

Рецензент:

Доктор химических наук, профессор В.А. Дуров

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

Химического факультета МГУ

Рекомендовано для проведения семинарских занятий со студентами III
курса

Сборник задач по химической термодинамике

Часть II

Предисловие

Настоящий сборник представляет собой второе издание методического пособия, улучшенное по размеру шрифта в тексте и, что особенно важно, в формулах, сделав их удобочитаемыми.

В данном издании исправлены погрешности и ошибки, в основном в ответах, обнаруженные в связи с повторной проверкой всех задач, содержащихся в первом издании сборника.

При подготовке данного сборника автор исходил из программы курса «Химическая термодинамика», читающегося на химическом факультете МГУ для студентов III курса.

Данное пособие содержит задачи, относящиеся к химическим равновесиям и статистической термодинамике.

Для теоретических введений к семинарским занятиям по второй части использованы соответствующие разделы учебника О.М.Полторака «Термодинамика в физической химии» и учебного пособия Н. А. Смирновой «Методы статистической термодинамики в физической химии».

Значительная часть задач и вопросов была использована из известных сборников задач, учебных и методических пособий, иногда переработана или дополнена автором.

Задачи по статистической термодинамике составлены автором на основе современных справочников, приведенных в конце пособия.

Данное пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов и может быть полезно для преподавателей физической химии химических и смежных факультетов, проводящих семинарские занятия, а также при проведении ими рубежных контрольных работ и письменных экзаменов по физической химии.

Автор выражает глубокую благодарность профессору В.А.Дурову за внимательное прочтение рукописи и ценные советы по терминологии некоторых понятий и функций и доктору химических наук В.А.Иванову за неоценимую помощь при подготовке рукописи к печати.

Автор будет признателен всем, кто укажет на замеченные ошибки и другие недостатки рукописи.

Глава VI. Учение о химическом равновесии.

§ 1. Константы равновесия и их расчет.

Запишем химическую реакцию в общем виде:



Тогда для различных веществ получим следующие выражения для констант равновесия.

а). Идеальные газы: $\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}$, (2)

где
$$K_p = \left[\frac{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} \right]_{\text{равн}} = f(T); \quad \prod_i p_i^{\nu_i} = \left[\frac{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} \right]_{\text{неравн}} \quad (3)$$

Если все давления исходных веществ равны единице: $p_1 = p_2 = \dots = p_i = 1$, то

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \text{ и } \Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}.$$

Поскольку $p_i = x_i P$ то $K_p = K_x P^{\Delta \nu}$, (4)

где $\Delta \nu = \sum \nu_i' - \sum \nu_i$.

Из уравнения (4) видно, что: $K_x = K_p$, если $\Delta \nu = 0$ или $P = 1$.

б). Реальные газы: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_f$ (5)

где
$$K_f = \left[\frac{f_1^{\nu_1'} f_2^{\nu_2'} \dots}{f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} \dots} \right] \text{ и } f_i = \gamma_i p_i. \quad (5a)$$

Следовательно: $K_f = K_\gamma K_p$; $K_p = \frac{K_f}{K_\gamma}$ и $K_x = \frac{K_f}{K_\gamma} P^{-\Delta \nu}$ (6)

с). Реальные растворы: $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$ (7)

По аналогии с K_p и K_f :
$$K_a = \left[\frac{a_1^{\nu_1'} a_2^{\nu_2'} \dots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \dots} \right], \quad (8)$$

где $a_i = \gamma_i c_i$ Следовательно $K_a = K_\gamma K_c$, а $K_c = \frac{K_a}{K_\gamma}$.

Но $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{V} \cdot \frac{V}{\sum n_i} = c_i \underline{V}$, где \underline{V} мольный объём раствора.

Тогда
$$K_x = K_c \underline{V}^{\Delta v}; K_x = \frac{K_a}{K_\gamma} \underline{V}^{\Delta v} \quad (9)$$

d). Расчет констант равновесия из термодинамических данных:

$$K_p = e^{-\Delta G_T^0 / RT} = e^{-\Delta H_T^0 / RT} \cdot e^{\Delta S_T^0 / R} \quad (10)$$

e). Расчет констант равновесия по уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 - \frac{1}{2} \Delta c' T^4 + JT, \quad (11)$$

где J – постоянная интегрирования, а зависимость ΔC_p от T дается в виде:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^3.$$

Константа равновесия K_p рассчитывается по формуле: $K_p = e^{-\Delta G_T^0 / RT}$.

§ 2. Расчет равновесных выходов реакций.

a). Через мольные доли.

$$A + B = C$$

$$x_i = \frac{1-x}{2}, \quad \frac{1-x}{2}, \quad x; \quad \sum x_i = 1.$$

$$K_x = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = \frac{4x^2}{1-2x+x^2}; x_i = \frac{2(K_x+2) \pm \sqrt{4(K_x+2)^2 - 4K_x^2}}{2K_x} \quad (12)$$

$$A + \frac{1}{2}B = C$$

$$x_i = 2x/3, \quad x/3, \quad 1-x; \quad \sum x_i = 1.$$

$$K_x = \left[\frac{(1-x)}{\frac{2x}{3} \cdot \left(\frac{x}{3}\right)^{1/2}} \right] = \frac{\sqrt{27}(1-x)}{2x^{3/2}}; K_x^2 = \frac{27(1-x)^2}{4x^3}. \quad (13)$$

Если $K_x \geq 1000, x \rightarrow 0, K_x^2 = \frac{27}{4x^3}, x \approx \frac{3}{\sqrt[3]{4K_x^2}}, x_C = 1 - x \approx \frac{\sqrt[3]{4K_x^2} - 3}{\sqrt[3]{4K_x^2}}.$ (13a)

Если же $K_x \leq 1, x \rightarrow 1; K_x = \frac{\sqrt{27}}{2}(1-x); x_C = 1 - x = \frac{2K_x}{\sqrt{27}}.$ (13b)

б). Через степени превращения.

Обозначим условно степень превращения какого-то вещества через «у», тогда для реакции:



запишем:

$$n_i \propto y, \quad y, \quad 1-y; \quad \sum n_i = 1+y.$$

$$x_i = \frac{y}{1+y}, \quad \frac{y}{1+y}, \quad \frac{1-y}{1+y}; \quad \sum x_i = 1.$$

$$K_x = \frac{1-y^2}{y^2}; \quad y = \frac{1}{\sqrt{K_x+1}}; \quad x_C = \frac{1-y}{1+y} = \frac{\sqrt{K_x+1}-1}{\sqrt{K_x+1}+1}. \quad (14)$$

Использованный выше знак \propto указывает на пропорциональность числа молей реагирующих веществ величинам «у» и «1-у».

с). Влияние состава исходной смеси на выход продуктов.

При стехиометрическом соотношении компонентов расчет выходов ведется по следующей схеме: $A = B + C$

$$n_i \propto 1-y, \quad y, \quad y; \quad \sum n_i = 1+y.$$

$$x_i = \frac{1-y}{1+y}, \quad \frac{y}{1+y}, \quad \frac{y}{1+y}; \quad \sum x_i = 1.$$

$$K_x = \frac{y^2}{1-y^2}; \quad y = \sqrt{\frac{K_x}{1+K_x}}; \quad x_B = x_C = \frac{y}{1+y} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_x+1}{K_x}}} \quad (15)$$

При нестехиометрическом соотношении компонентов расчет выходов продуктов реакции ведется по иной схеме, например, для избытка вещества «В» в реакции:



$$n_i \propto 1-y \quad z+y \quad y \quad \sum n_i = 1+z+y.$$

$$x_i = \frac{1-y}{1+z+y}, \quad \frac{z+y}{1+z+y}, \quad \frac{y}{1+z+y}; \quad \sum x_i = 1.$$

$$K_x = \frac{y(z+y)}{(1-y)(1+z+y)}; \quad x_C = \frac{y}{1+z+y}. \quad (16)$$

d). Влияние инертных добавок на выход продуктов реакции.

$$\begin{array}{rcccc}
 & \text{A} & + & \text{E}_{in} & = & \text{B} & + & \text{C} \\
 t = 0, & x_i = & 1-z & z & & 0 & & 0 \\
 t = \infty, & n_i \approx & (1-z)(1-y), & z, & & (1-z)y, & & (1-z)y; \quad \sum n_i = 1+y(1-z). \\
 & x_i = & \frac{(1-z)(1-y)}{1+y(1-z)}, & \frac{z}{1+y(1-z)}, & & \frac{(1-z)y}{1+y(1-z)}, & & \frac{(1-z)y}{1+y(1-z)}; \quad \sum x_i = 1. \\
 & & & & & & & & & K_x = \frac{(1-z)y^2}{(1-y)[1+(1-z)y]}; \quad x_B = x_C = \frac{(1-z)y}{1+(1-z)y}. \quad (17)
 \end{array}$$

Для других начальных концентраций имеем:

$$\begin{array}{rcccc}
 & \text{A} & + & \text{B} & + & \text{E}_{in} & = & \text{C} \\
 t = 0, & x_i = & \frac{1-z}{2}, & \frac{1-z}{2} & & z & & 0 \\
 t = \infty, & n_i \approx & \frac{(1-z)}{2}(1-y), & \frac{(1-z)}{2}(1-y) & & z & & \frac{(1-z)}{2}y; \quad \sum n_i = \frac{2-(1-z)y}{2}. \\
 & x_i = & \frac{(1-z)(1-y)}{2-(1-z)y}, & \frac{(1-z)(1-y)}{2-(1-z)y}, & & \frac{2z}{2-(1-z)y}, & & \frac{(1-z)y}{2-(1-z)y}; \quad \sum x_i = 1. \\
 & & & & & & & & & K_x = \frac{y[2-(1-z)y]}{(1-y)^2(1-z)}; \quad x_C = \frac{y(1-z)}{2-(1-z)y}. \quad (18)
 \end{array}$$

Глава VI. §§ 1 – 2. Задачи.

Задача 1. Для реакции: $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$: $\Delta G^\circ_{1000} = 19,35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Возможно ли образование метана при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если газ, вступающий в реакцию, состоит из 10% CH_4 , 80% H_2 и 10% N_2 ?

Ответ: Нет, так как $\Delta G^\circ_{1000} > 0$.

Задача 2. Степени диссоциации водяного пара: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ и двуокиси углерода: $\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2\text{O}_2$ при $T = 1500 \text{ К}$ равны соответственно $2,21 \cdot 10^{-4}$ и $4,8 \cdot 10^{-4}$. Найти константу равновесия реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при $T = 1500 \text{ К}$. Результат сравнить с табличным значением ($K_p = 0,37$).

Ответ: $K_{p,1500} = 0,31$.

Задача 3. На основании исследования реакции:



проведенного в интервале температур $232 \div 292^\circ C$, предложено уравнение:

$$\ln K_p = \frac{22126}{T} - 41,494.$$

Найти температуру, при которой осуществима эта реакция при $p = 1$ атм, если исходная газовая смесь состоит из 10% этилбензола, 50% водорода и 40% этилциклопентана.

Ответ: $T = 219^\circ C$.

Задача 4. а). Найти выход аммиака по реакции: $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$, если

соотношение газов в смеси стехиометрическое, температура смеси $T = 750$ К и давление $p = 400$ атм. Для расчета воспользоваться уравнением:

$$\Delta G_T^0 = -37949 + 31,589T \ln T - 16,644 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,569 \cdot 10^{-6} T^3 - 102,717T \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

и значением K_γ для этой реакции при $T = 750$ К и $p = 400$ атм: $K_\gamma = 0,69$.

б). Как изменится выход аммиака, если к исходной стехиометрической смеси азота и водорода добавить 20 % аргона?

Ответ: а). $100 x_{NH_3} = 38,0 \%$; б). $100 x_{NH_3} = 25,0 \%$.

Задача 5. Для реакции: $H_2O_{(r)} = H_2 + 1/2O_2$: $\ln K_{p,2400} = -5,550$. Как надо повысить давление, чтобы степень диссоциации водяного пара уменьшилась вдвое, если первоначальное давление $p = 0,5$ атм?

Ответ: $p = 4$ атм.

Задача 6. Определите, какое количество водорода надо добавить к 1 молю пара, чтобы при $p = 0,5$ атм и 2400 К его степень диссоциации $\alpha = 0,039$ снизилась до значения 0,015. Константа равновесия реакции: $H_2O_{(r)} = H_2 + 1/2O_2$ при этой температуре $K_p = 3,89 \cdot 10^{-3}$.

Ответ: 0,05 моля H_2 .

Задача 7. Определить состав равновесной смеси при дегидрировании вторичного бутилового спирта: $C_2H_5CHOHCH_3(g) = C_2H_5COCH_3(g) + H_2$ при 600 К и 1 атм. Исходная смесь содержала 1 моль спирта и 1 моль водорода. Зависимость K_p от T дается уравнением:

$$\ln K_p = -6425,37/T + 1,51 \ln T + 4,2951.$$

Ответ: $100x_{\text{ал}} = 32,8 \%$; $100x_{\text{вод}} = 66,4 \%$; $100x_{\text{сп}} = 0,8 \%$.

Задача 8. Вычислить равновесное парциальное давление хлористого бутила, образующегося по реакции: $C_4H_8(g) + HCl = C_4H_9Cl(g)$, при $T = 400$ К и $p = 1$ атм, если исходная смесь содержала 2 моля HCl на моль $C_4H_8(g)$, а $\ln K_p = 2,648$ при этих условиях.

Ответ: $p_{C_4H_9Cl(g)} = 0,416$ атм.

Задача 9. Определить равновесный выход кумола при алкилировании бензола пропеном: $C_6H_6(g) + C_3H_6(g) = C_6H_5C_3H_7(g)$, при $T = 600$ К и $p = 5$ атм, если исходная смесь содержала избыток бензола (чтобы избежать полимеризации кумола), т. е. 3 моля $C_6H_6(g)$ на 1 моль $C_3H_6(g)$, а K_p при 600 К равнялась 10.

Ответ: 32,10 мольных % кумола.

Задача 10. Для реакции: $CO + H_2O(g) = CO_2 + H_2$ при 800 К и $p = 1$ атм найдено, что $K_p = 5,5$. Какова будет мольная доля водяного пара в смеси, если исходная смесь состояла из 1 моля CO и 5 молей $H_2O(g)$?

Ответ: $x_{H_2O(g)} = 0,674$.

Задача 11. Для реакции: $SO_2 + 0,5O_2 = SO_3$ предложено уравнение:

$$\Delta G_T^\circ = -88097,0 + 23,506T \ln T - 43,754 \cdot 10^{-3} T^2 + 13,433 \cdot 10^{-6} T^3 - 47,552 T \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

а). Определите выход SO_3 при $p = 1$ атм и $T = 700$ К.

б). Как изменится состав равновесной смеси, если исходная смесь содержала 33,3% SO_2 и 66,7% O_2 ?

Ответ: а). $100x_{SO_3} = 94,21 \%$; б). $100x_{SO_3} = 39,60 \%$.

Задача 12. а). Определить равновесный выход этилена при крекинге этана: $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ при $p = 1$ атм и $T = 1000$ К, если $K_{p,1000} = 0,352$.

б). Как изменится выход этилена, если при этих условиях к исходному этану добавить равный объём водорода?

Ответ: а). $100 x_{C_2H_4} = 33,75 \%$; б). $100 x_{C_2H_4} = 15,90 \%$.

Задача 13. Как изменится выход этанола при гидратации этилена:

$C_2H_4 + H_2O_{(г)} = C_2H_5OH_{(г)}$ при $p = 1$ атм и $T = 400$ К, если давление в системе повысить вдвое? Для данной реакции $\ln K_p = \frac{5511}{T} - 15,660$.

Ответ: а) $100 x_{C_2H_5OH_{(г)}} = 3,6 \%$; б) $100 x_{C_2H_5OH_{(г)}} = 6,7 \%$.

Задача 14. а). Определите равновесный выход пропана при гидрировании пропена: $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ при $p = 1$ атм и $T = 1000$ К.

б). Каким будет состав равновесной смеси, если в исходной смеси содержатся равные объёмы водорода и пропана?

Константа равновесия при этих условиях равна: $K_p = 0,330$.

Ответ: а). $100 x_{C_3H_8} = 7,12 \%$; б). $100 x_{C_3H_8} = 6,23 \%$.

Задача 15. Как изменится выход водорода в реакции образования «водяного газа»: $CO + H_2O_{пар} = CO_2 + H_2$ при $p = 1$ атм и $T = 1200$ К, если в исходной смеси 80 % CO и 20 % $H_2O_{пар}$ и $K_x = 0,38$?

Ответ: а). $100 x_{H_2} = 19,05 \%$; б). $100 x_{H_2} = 13,23 \%$.

§ 3. Влияние температуры на химическое равновесие.

а). Расчет ΔG_T по уравнению Гиббса – Гельмгольца.

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad \text{или} \quad \Delta H_T = \Delta G_T - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p.$$

Разделим все на T^2 :
$$\frac{\Delta H_T}{T^2} = \frac{\Delta G_T - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p}{T^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p.$$

После интегрирования получим: $\frac{\Delta G_T}{T} = - T \int \frac{\Delta H_T}{T^2} dT + JT$. Поскольку по закону

Кирхгофа $\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$, при интегрировании от 0 до T получаем:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT \quad (19)$$

или
$$\Delta G_T = \Delta H_0 - T \Delta \Phi_T \quad (20)$$

где
$$\Delta \Phi_T = - \frac{\Delta G_T - \Delta H_0}{T} \quad (20a)$$

есть приведенная энергия Гиббса.

б). Расчет ΔG_T по третьему закону термодинамики.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

В свою очередь: $\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$; $\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$.

Тогда:
$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

или
$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT. \quad (21)$$

В первом приближении: $\Delta C_p = 0$ и тогда $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$.

с). Метод расчета Тёмкина – Шварцмана.

$$\Delta C_p = const; \Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - T \Delta C_{p,298} M_0,$$

где $M_0 = \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \frac{298}{T} - 1$ - первый коэффициент Тёмкина - Шварцмана.

Если же $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^2$, то

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{.2}), \quad (22)$$

где
$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n+1}.$$

Здесь n – равен 1,2 или – 2, соответственно.

d). Точный расчет ΔG_T .

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T; \quad \Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT; \quad \Delta S_T = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

откуда:
$$\Delta G_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT$$

или:
$$\Delta G_T = \Delta H_0 - T\Delta\Phi_T \quad (23)$$

Чтобы вычислить ΔH_0 , запишем уравнение (23) при $T = 298$ К. Тогда:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - 298\Delta\Phi_{298} = \Delta H_{298} - 298\Delta S_{298},$$

откуда:
$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} + 298(\Delta\Phi_{298} - \Delta S_{298}).$$

В итоге получаем:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + 298(\Delta\Phi_{298} - \Delta S_{298}) - T\Delta\Phi_T. \quad (24)$$

Глава VI. § 3. Задачи.

Задача 1. а) Определить в приближении: $\Delta C_p = const$ равновесный выход водорода в реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если известны энтропии (S_{298}° , Дж·моль⁻¹·К⁻¹), энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж·моль⁻¹) и средние теплоемкости веществ (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур 298 ÷ 1000 К:

Вещества	C_p	S_{298}°	$\Delta_f H_{298}^\circ$
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	33,61	188,72	-241,83
CO	29,14	197,55	-110,53
H_2	28,84	130,57	—
CO_2	37,14	213,67	-393,52

б) Как изменится равновесный выход водорода, если при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм в исходной смеси содержится 80 мольных % CO и 20 % $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$?

Ответ: а) $100x_{\text{H}_2} = 25,50$ %; б) $100x_{\text{H}_2} = 16,30$ %.

Задача 2. Определить степень диссоциации в реакции : $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ при $T = 350$ К и $p = 1$ атм, если известны энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^\circ$, Дж·моль⁻¹), энтропии (S_{298}° , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и средние теплоемкости веществ

(C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур 298 ÷ 350 К, а коэффициент Темкина – Шварцмана M_0 при $T = 350$ К равен 0,020.

Вещества	C_p	S°_{298}	ΔH°_{298}
N ₂ O ₄	76,45	304,28	9079
NO ₂	36,97	237,40	33095

Как изменится степень диссоциации N₂O₄, если эту же реакцию провести при давлении 300 мм рт. ст.? Чему равен равновесный выход NO₂ при этих условиях?

Ответ: $\alpha_1 = 0,612$; $\alpha_2 = 0,777$; $100 x_{1,NO_2} = 75,93$ %; $100 x_{2,NO_2} = 87,45$ %.

Задача 3. Определить равновесный выход пропана при гидрировании пропена при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм в реакции: C₃H₆ + H₂ = C₃H₈, если известны энтальпии образования ($\Delta_f H^{\circ}_{298}$, Дж·моль⁻¹), энтропии (S°_{298} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и средние теплоемкости веществ (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур 298 ÷ 1000 К, а коэффициент Темкина – Шварцмана M_0 при 1000 К равен 0,508.

Вещества	C_p	S°_{298}	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$
C ₃ H ₆	63,89	266,94	20410
H ₂	28,84	130,57	–
C ₃ H ₈	73,51	269,91	–103850

Каким будет равновесный выход пропана, если в исходном газе при 1000 К и 1 атм содержатся равные объемы водорода и пропана?

Ответ: $100 x_{1,C_3H_8} = 4,9$ %; $100 x_{2,C_3H_8} = 4,1$ %.

Задача 4. Вычислите равновесный выход этанола при гидрировании этилена: C₂H₄ + H₂O_(г) = C₂H₅OH_(г) при $T = 400$ К и $p = 1$ атм, если известны энтальпии образования ($\Delta_f H^{\circ}_{298}$, Дж·моль⁻¹), энтропии (S°_{298} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и средние теплоемкости веществ (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур 298 ÷ 1000 К, а также приведенные энергии Гиббса (Φ° , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при $T = 298$ и $T = 400$ К.

Вещества	C_p	S°_{298}	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$	Φ°_{298}	Φ°_{400}
C_2H_4	42,88	219,21	52470	183,94	194,73
$H_2O_{(r)}$	33,61	188,72	-241830	155,50	165,28
$C_2H_5OH_{(r)}$	65,75	281,38	-234800	234,09	248,97

Как изменится выход этанола, если давление в системе повысится до 5 атм? (Считать пары идеальными).

Ответ: $100x_1(C_2H_5OH_{(e)}) = 4,9\%$; $100x_2(C_2H_5OH_{(e)}) = 17,50\%$.

Задача 5. Определить равновесный выход водорода в реакции образования водяного газа: $CO + H_2O_{(e)} = CO_2 + H_2$ при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если известны теплоты образования ($\Delta_f H^{\circ}_{298}$, Дж·моль⁻¹), энтропии (S°_{298} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и средние теплоемкости веществ (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур 298 ÷ 1000 К, а также их приведенные энергии Гиббса (Φ° , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при $T = 298$ и $T = 1000$ К.

Вещества	C_p	S°_{298}	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$	Φ°_{298}	Φ°_{1000}
CO	29,14	197,55	-110530	168,47	204,07
$H_2O_{(r)}$	33,61	188,72	-241830	155,50	196,73
CO ₂	37,14	213,67	-393520	182,26	226,42
H ₂	28,84	130,57	–	102,17	136,96

Как изменится выход водорода, если в исходной смеси взять 80 % CO и 20 % $H_2O_{(r)}$?

Ответ: $100x_{1,H_2} = 27,25\%$; $100x_{2,H_2} = 16,80\%$.

Задача 6. Определить равновесный выход этилена при крекинге этана: $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$, проводимом при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если известны энтальпии образования ($\Delta_f H^{\circ}_{298}$, Дж·моль⁻¹), энтропии (S°_{298} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и средние теплоемкости веществ (C_p , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур 298 ÷ 1000 К, а также приведенные энергии Гиббса (Φ° , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при $T = 298$ и $T = 1000$ К.

Вещества	C_p	S°_{298}	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$	Φ°_{298}	Φ°_{1000}
C_2H_6	52,49	229,06	-84670	189,19	255,20
C_2H_4	42,88	219,21	52470	183,94	239,11
H_2	28,84	130,57	-	102,17	136,96

Как изменится выход этилена, если к исходному этану добавить равный объем водорода?

Ответ: $100x_{1,C_2H_4} = 33,10\%$; $100x_{2,C_2H_4} = 19,71\%$.

Задача 7. Определить равновесный выход метанола при гидрировании окиси углерода: $CO + 2 H_2 = CH_3OH_{(г)}$, происходящем при $T = 400$ К и $p = 1$ атм в присутствии катализатора.

В таблице приведены необходимые для расчета данные: энтальпии образования ($Дж \cdot моль^{-1}$) и энтропии ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$) при 298 К, а также средние теплоемкости веществ ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$) в интервале температур 298 – 400 К и значение первого коэффициента Темкина – Шварцмана M_0 при $T = 400$ К.

Вещества	C_p	S°_{298}	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$	$M_{0,400}$
CO	29,16	197,90	- 110524	0,039
H_2	28,83	130,58	-	
$CH_3OH_{(г)}$	45,19	238,66	- 201250	

Как изменится выход метанола, если в исходной смеси взять равные объёмы CO и H_2 ?

Ответ: $100x_1(CH_3OH_{(г)}) = 15,1\%$; $100x_2(CH_3OH_{(г)}) = 12,5\%$.

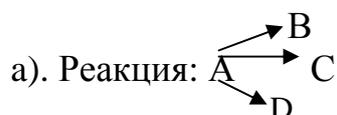
Задача 8. Определить равновесный выход циклогексана при гидрировании бензола: $C_6H_{6(г)} + 3 H_2 = C_6H_{12(г)}$ в присутствии катализатора при $T = 500$ К и $p = 1$ атм. Ниже приведены необходимые для расчета данные: энтальпии образования веществ ($Дж/моль$), их энтропии и приведенные энергии Гиббса при $T = 298$ К, средние значения теплоёмкостей ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$) в интервале температур 298 – 500 К, а также приведенные энергии Гиббса при $T = 500$ К ($Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$).

Вещества	C_p	S°_{298}	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$	Φ°_{298}	Φ°_{500}
$C_6H_{6(g)}$	81,76	269,70	82927	221,46	252,04
H_2	28,83	130,58	-	102,17	116,94
$C_6H_{12(g)}$	106,27	298,24	- 123135	238,78	277,78

Как изменится выход циклогексана, если в исходном газе содержатся равные объёмы бензола и водорода?

Ответ: $100 x_1(C_6H_{6,g}) = 65,9 \%$; $100 x_2(C_6H_{6,g}) = 47,8 \%$.

§ 4. Расчет сложных равновесий



Вещества	A	B	C	D
x_i	$1 - \sum y_i$	y_1	y_2	y_3

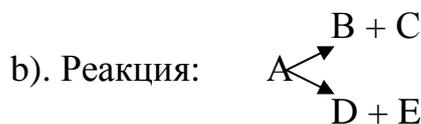
Константы равновесия трех параллельных реакций запишутся в виде:

$$K_x^{(1)} = \frac{y_1}{1 - \sum y_i}; K_x^{(2)} = \frac{y_2}{1 - \sum y_i}; K_x^{(3)} = \frac{y_3}{1 - \sum y_i}; \sum K_x^{(i)} = \frac{\sum y_i}{1 - \sum y_i}.$$

Обозначим $\sum y_i = z$; $\sum K_x^{(i)} = N$. Тогда: $N = \frac{z}{1-z}$; $z = \frac{N}{1+N}$.

Равновесные молярные доли веществ B, C и D будут равны:

$$x_i = y_i = \frac{K_x^{(i)}}{1+N}, \text{ а } x_A = 1 - \sum y_i. \quad (25)$$



Вещество	A	B	C	D	E
x_i	$1 - \sum y_i$	$y_1/2$	$y_1/2$	$y_2/2$	$y_2/2$

Константы равновесия могут быть представлены как:

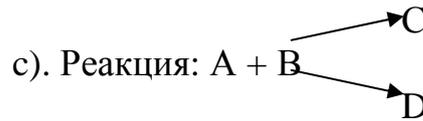
$$K_x^{(1)} = \frac{y_1^2}{4(1 - \sum y_i)}; K_x^{(2)} = \frac{y_2^2}{4(1 - \sum y_i)}; \sqrt{K_x^{(1)}} = \frac{y_1}{2\sqrt{1-z}}; \sqrt{K_x^{(2)}} = \frac{y_2}{2\sqrt{1-z}};$$

$$\sum \sqrt{K_x^i} = \frac{z}{2\sqrt{(1-z)}}; \{ \sum \sqrt{K_x^i} \}^2 = \frac{z^2}{4(1-z)} = N.$$

Решением уравнения: $z^2 + 4zN - 4N = 0$ будет: $z = -2\{N - \sqrt{(N^2 + N)}\}$.

Равновесные мольные доли веществ равны:

$$x_A = 1 - z; x_B = x_C = \frac{y_1}{2} = \sqrt{K_x^{(1)}(1-z)}; x_D = x_E = \frac{y_2}{2} = \sqrt{K_x^{(2)}(1-z)}. \quad (26)$$



Вещества	A	B	C	D
x_i	$(1-z)/2$	$(1-z)/2$	y_1	y_2

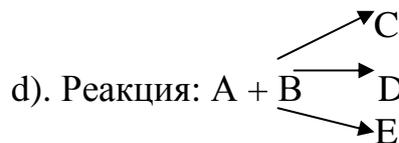
Константы равновесия равны, соответственно:

$$K_x^{(1)} = \frac{4y_1}{(1-z)^2}; K_x^{(2)} = \frac{4y_2}{(1-z)^2}; \sum K_x^{(i)} = \frac{4z}{(1-z)^2} = N; Nz^2 - (2N+4)z + N = 0,$$

откуда:
$$z = \frac{(N+2) - \sqrt{(N+2)^2 - N^2}}{N}.$$

Равновесные мольные доли веществ равны:

$$x_A = x_B = \frac{1-z}{2}; x_C = y_1 = \frac{K_x^{(1)}(1-z)^2}{4}; x_D = y_2 = \frac{K_x^{(2)}(1-z)^2}{4}. \quad (27)$$



Вещества	A	B	C	D	E
x_i	$(1-z)/2$	$(1-z)/2$	y_1	y_2	y_3

Константы равновесия есть:

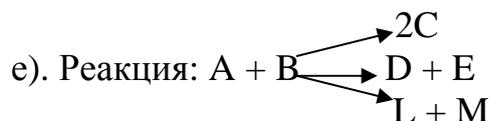
$$K_x^{(1)} = \frac{4y_1}{(1-z)^2}; K_x^{(2)} = \frac{4y_2}{(1-z)^2}; K_x^{(3)} = \frac{4y_3}{(1-z)^2}; \sum K_x^{(i)} = \frac{4z}{(1-z)^2} = N.$$

Величина «z» находится, как и в предыдущей задаче, при решении квадратного уравнения. Мольные доли компонентов в равновесной смеси равны:

$$x_A = x_B = \frac{1-z}{2},$$

а для продуктов реакции расчет мольных долей проводится по формуле:

$$x_i = y_i = \frac{K_x^i(1-z)}{4} \quad (28)$$



Вещества	A	B	C	D	E	L	M
x_i	$(1-z)/2$	$(1-z)/2$	y_1	$y_2/2$	$y_2/2$	$y_3/2$	$y_3/2$

Константы равновесия запишем в виде:

$$K_x^{(1)} = \frac{4y_1^2}{(1-z)^2}; \quad K_x^{(2)} = \frac{4y_2^2}{(1-z)^2}; \quad K_x^{(3)} = \frac{4y_3^2}{(1-z)^2}.$$

Чтобы упростить решение, возьмём квадратные корни из этих констант:

$$\sqrt{K_x^{(1)}} = \frac{2y_1}{1-z}; \quad \sqrt{K_x^{(2)}} = \frac{y_2}{1-z}; \quad \sqrt{K_x^{(3)}} = \frac{y_3}{1-z}.$$

Обозначим:
$$\frac{\sqrt{K_x^{(1)}}}{2} + \sqrt{K_x^{(2)}} + \sqrt{K_x^{(3)}} = \frac{\sum y_i}{1 - \sum y_i} = \frac{z}{1-z} = N.$$

Следовательно:
$$z = \frac{N}{1+N}; \quad 1-z = \frac{1}{1+N}.$$

Мольные доли компонентов будут равны:

$$x_A = x_B = \frac{1}{2(1+N)}; \quad x_C = y_1 = \frac{\sqrt{K_x^{(1)}}}{2(1+N)}$$

$$x_D = x_E = \frac{\sqrt{K_x^{(2)}}}{2(1+N)}; \quad x_L = x_M = \frac{K_x^{(3)}}{2(1+N)}. \quad (29)$$

Глава VI. § 4. Задачи.

Задача 1. Рассчитать состав равновесной смеси, получающейся при изомеризации этилбензола в смесь ксилолов при $T = 600$ К и $p = 1$ атм, если известны свободные энергии образования паров всех реагентов ($\Delta_f G^\circ_{600}$, кДж·моль⁻¹).

Вещества	$C_6H_5C_2H_5$	м- $C_6H_4(CH_3)_2$	о- $C_6H_4(CH_3)_2$	п- $C_6H_4(CH_3)_2$
$\Delta_f G^\circ_{600}$	241,19	230,53	234,73	234,56

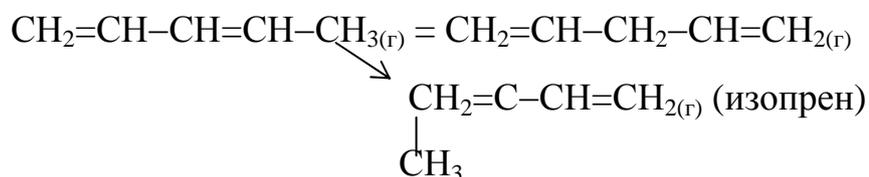
Ответ: $100 x_{эб} = 5,9 \%$; $100 x_{м-кс} = 50,1 \%$; $100 x_{о-кс} = 21,6 \%$;
 $100 x_{п-кс} = 22,4 \%$.

Задача 2. Определите состав равновесной смеси, получающейся в процессе изомеризации этилбензола в ксилолы при $T = 600$ К и $p = 50$ атм, если известны константы равновесия реакций и коэффициенты активности веществ в этих условиях:

- 1) $C_6H_5C_2H_5(g) = м-C_6H_4(CH_3)_2(g)$; $K_f^I = 5,740$; $\gamma_{эб} = 0,72$; $\gamma_{м-кс} = 0,72$;
- 2) $C_6H_5C_2H_5(g) = о-C_6H_4(CH_3)_2(g)$; $K_f^{II} = 2,643$; $\gamma_{о-кс} = 0,71$;
- 3) $C_6H_5C_2H_5(g) = п-C_6H_4(CH_3)_2(g)$; $K_f^{III} = 2,616$; $\gamma_{п-кс} = 0,73$.

Ответ: $100 x_{эб} = 8,4 \%$; $100 x_{м-кс} = 47,8 \%$; $100 x_{о-кс} = 22,3 \%$;
 $100 x_{п-кс} = 21,5 \%$.

Задача 3. Вычислить состав равновесной смеси в процессе изомеризации 1,3-пентадиена по реакциям:

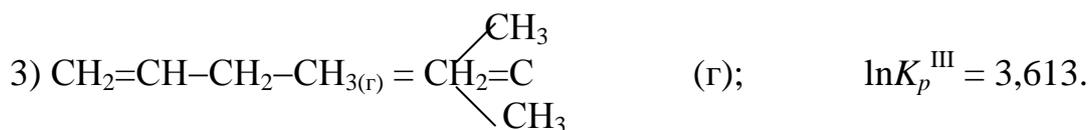
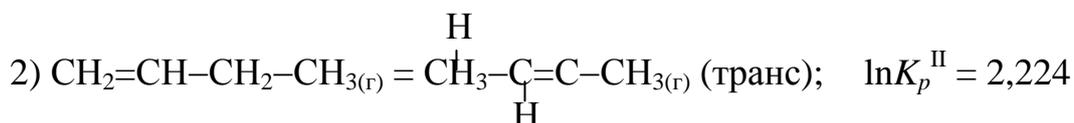
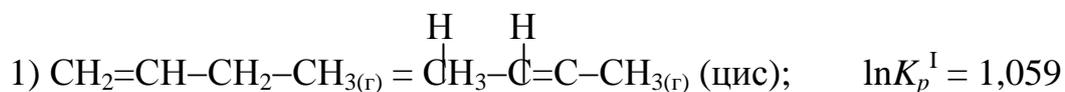


при $T = 700$ К и $p = 75$ атм, если известны свободные энергии образования ($\Delta_f G^\circ_T$, кДж·моль⁻¹) и коэффициенты активности паров всех веществ при этих условиях.

Вещества	1-3-пентадиен	1-4-пентадиен	изопрен
$\Delta_f G^\circ_{700}$	248,45	266,31	248,74
γ_i	0,84	0,87	0,84

Ответ: $100 x_{1,3-C_5H_8} = 50,1 \%$; $100 x_{1,4-C_5H_8} = 2,2 \%$; $100 x_{изопр} = 47,7 \%$.

Задача 4. Вычислить состав равновесной смеси при изомеризации 1 моля бутена-1 в три изомера: цис-бутен-2, транс-бутен-2 и 2-метил-пропен при $T = 400 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны логарифмы констант равновесия этих реакций:



Ответ: $100 x_{C_4H_8-1} = 2,0 \%$; $100 x_{C_4H_8-цис} = 5,7 \%$;

$100 x_{C_4H_8-транс} = 18,5 \%$; $100 x_{2-м-пр} = 73,8 \%$.

Задача 5. При пиролизе пропана ($T = 700 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$) протекают следующие реакции:



Используя значения свободных энергий образования реагентов при этих условиях, рассчитайте состав равновесной смеси:

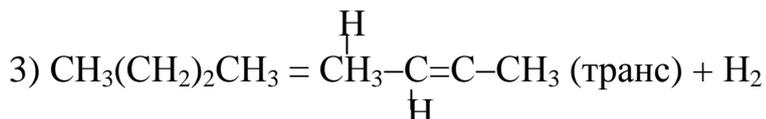
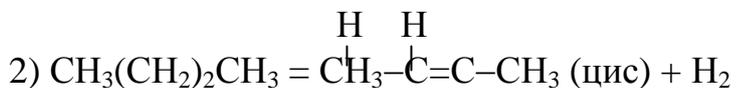
Вещество	C_3H_8	C_3H_6	H_2	C_2H_4	CH_4
$\Delta_f G^\circ_T, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	95,94	128,03	–	94,89	–12,80

Ответ: $100 x_{C_3H_8} = 6,22 \%$; $100 x_{C_3H_6} = 0,89$;

$100 x_{C_2H_4} = 100 x_{CH_4} = 46,00 \%$.

Задача 6. Определите выход бутенов при пиролизе бутана, происходящем при

$T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ по реакциям:



Зависимость $\ln K_p$ от температуры для всех реакций есть:

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + B \ln T + E.$$

При этом значения $B = 2,0131$ и $E = 0,106$ одинаковы для

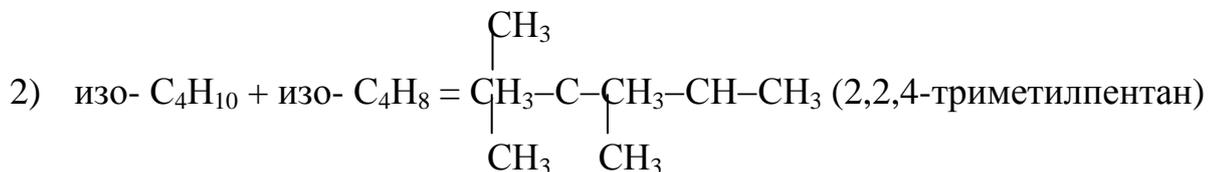
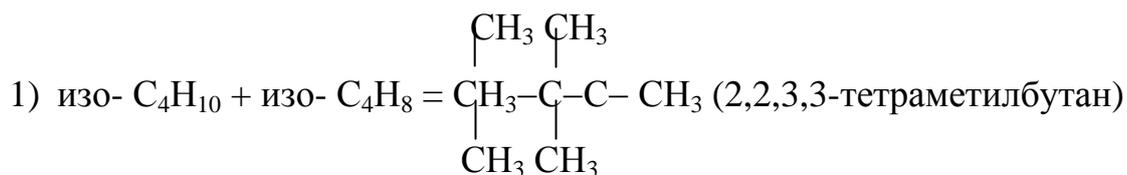
всех реакций, тогда как $A_1 = 12982,5$; $A_2 = 12876,8$ и $A_3 = 12630,6$.

Ответ: $100 x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 2,4 \%$; $100 x_{\text{C}_4\text{H}_8-1} = 13,8 \%$;

$100 x_{\text{C}_4\text{H}_8-2(\text{цис})} = 15,3 \%$; $100 x_{\text{C}_4\text{H}_8-2(\text{транс})} = 19,6 \%$;

$100 x_{\text{H}_2} = 48,8 \%$.

Задача 7. При алкилировании изобутана изобутиеном возможны следующие реакции:



Рассчитать состав равновесной смеси при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 10 \text{ атм}$, если известны константы равновесия : $K_p^{\text{I}} = 2,9 \cdot 10^{-3}$ и $K_p^{\text{II}} = 1,198 \cdot 10^{-1}$.

Ответ: $100 x_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10(\text{г})}} = 100 x_{\text{изо-C}_4\text{H}_8(\text{г})} = 40,10 \%$;

$100 x_{2,2,3,3\text{-тмб}} = 0,47 \%$; $100 x_{2,2,4\text{-тмпн}} = 19,26 \%$.

Задача 8. При $T = 700$ К и $p = 100$ атм алкилируют изобутан этиленом, превращая его в неогексан (2,2-диметилбутан) (I) и 2-метилпентан (II). Рассчитать состав равновесной смеси, если $\Delta_r G^{\circ, I}_{700} = 4,85$ кДж·моль⁻¹; $\Delta_r G^{\circ, II}_{700} = 0,29$ кДж·моль⁻¹, а коэффициенты активности веществ равны:

Вещество	изо- C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	2,2- диметилбутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$
γ_i	0,890	0,976	0,762	0,739

Ответ: $100 x_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} = 100 x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 7,27$ %;

$100 x_{2,2-\text{дмб}} = 26,30$ %; $100 x_{2-\text{мп}} = 59,27$ %.

Задача 9. Определить равновесный состав смеси при гидрокрекинге н-додекана при $T = 800$ К и $p = 20$ атм, происходящем по следующим реакциям:

- $\text{C}_{12}\text{H}_{26(\text{г})} + \text{H}_2 = 2 \text{ н- C}_6\text{H}_{14(\text{г})}$
- $\text{C}_{12}\text{H}_{26(\text{г})} + \text{H}_2 = \text{н- C}_5\text{H}_{12(\text{г})} + \text{н- C}_7\text{H}_{16(\text{г})}$
- $\text{C}_{12}\text{H}_{26(\text{г})} + \text{H}_2 = \text{н- C}_4\text{H}_{10(\text{г})} + \text{н- C}_8\text{H}_{18(\text{г})}$

Свободные энергии образования паров веществ ($\Delta_r G^{\circ}_{800}$, кДж·моль⁻¹) равны:

Вещество	н-С ₁₂ H ₂₆	н- C ₆ H ₁₄	н- C ₅ H ₁₂	н- C ₇ H ₁₆	н- C ₄ H ₁₀	н- C ₈ H ₁₈
$\Delta_r G^{\circ}_{800}$	668,18	305,77	245,89	365,89	184,97	426,35

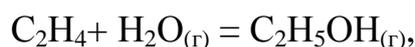
Ответ: $100 x_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}} = 100 x_{\text{H}_2} = 0,23$ %; $100 x_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 33,19$ %;

$100 x_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 100 x_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 16,30$ %; $100 x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 100 x_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 16,87$ %.

**Вторая рубежная контрольная работа
по фазовым и химическим равновесиям**

Вариант 1.

Задача 1. Вычислить выход этилового спирта (в мольных %), образующегося по реакции:



при 300°C и 10133 кН·м⁻² с помощью следующих данных:

Вещество	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_{p,298-600}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, кН·м ⁻²
C ₂ H ₄	52,47	219,21	42,88	282,6	5117
H ₂ O _(г)	-241,83	188,72	33,61	647,4	22120
C ₂ H ₅ OH _(г)	-234,80	281,38	65,75	516,0	6384

Примечание. Для расчетов коэффициентов активности веществ воспользуйтесь уравнением:

$$\ln \gamma_i = (9p_{r,i}/128T_{r,i})(1 - 6/T_{r,i}^2), \text{ где } p_{r,i} = p_i/p_{кр}; T_{r,i} = T_i/T_{кр}$$

Задача 2. Теплота плавления льда при 0°C и 1 атм составляет 334,72 Дж·г⁻¹. Отношение удельных объемов льда и воды равно 1,091:1,000. Оцените изменение точки плавления льда при изменении давления.

Задача 3. Определить в каком направлении будет происходить реакция: 2MgO_(т) + 2Cl₂ + C_{гр} = 2MgCl_{2(т)} + CO₂ при T = 298 К и p = 1 атм. Используйте для решения задачи следующие данные:

Вещество	MgO _(т)	Cl ₂	C _{гр}	MgCl _{2(т)}	CO ₂
$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	-601,49	-	-	-644,80	-393,52
S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	27,07	222,97	5,74	89,54	213,67

Вариант 2.

Задача 1. Смесь из 90 мольных % CO₂ и 10 мольных % H₂ реагирует по реакции: CO₂ + H₂ = CO + H₂O_(г) при 1300 К. Вычислить равновесный состав газовой смеси при p = 1,4 атм с помощью следующих данных:

Вещество	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O _(г)
Φ°_{1300} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	238,038	144,649	212,140	206,377
$\Delta_f H^{\circ}_0$, кДж·моль ⁻¹	-393,142	-	-113,812	-238,913

Задача 2. Как связаны константы параллельно протекающих реакций:



с равновесными количествами молей газов, участвующих в реакции, если исходная смесь содержала 2,5 моля $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ и 1 моль CH_4 ? Чему равны K_p^I и K_p^{II} , если свободные энергии образования этих веществ ($\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж·моль⁻¹) равны, соответственно:

CH_4	H_2O	CO	CO_2
-50,752	-228,605	-137,156	-394,375

Задача 3. Какое количество сероуглерода будет извлечено, если через него пропустить 0,005 м³ воздуха при давлении $p = 720$ мм рт. ст. и $t = 40^\circ\text{C}$, а энтальпия испарения сероуглерода равна 355,8 Дж·г⁻¹ при его нормальной температуре кипения ($t_{\text{нтк}} = 46,5^\circ\text{C}$)? Молярная масса CS_2 равна 76 г·моль⁻¹.

Вариант 3.

Задача 1. Определить состав равновесной смеси, образующейся при гидратации этилена: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$ при $T = 623$ К и $p = 100$ атм, если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_{p,298-623}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, атм
C_2H_4	52,47	219,21	42,88	282,9	50,8
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-241,83	188,72	33,61	647,4	218,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$	-234,80	281,38	65,76	516,2	63,1

Примечание. Для расчетов коэффициентов активности веществ воспользуйтесь уравнением:

$$\ln \gamma_i = (9p_{r,i}/128T_{r,i})(1 - 6/T_{r,i}^2), \text{ где } p_{r,i} = p_i/p_{кр}; T_{r,i} = T_i/T_{кр}$$

Задача 2. Рассчитайте парциальное давление CO_2 в системе: $\text{CaCO}_{3(т)}$, $\text{CaO}_{(т)}$ и CO_2 при $T = 298$ К и $p = 1$ атм. При какой температуре CaCO_3 начнет разлагаться? Воспользуйтесь следующими данными:

Вещество	$\text{CaCO}_{3(т)}$	$\text{CaO}_{(т)}$	CO_2
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	-1206,83	-635,09	-393,52
S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	91,71	38,10	213,67

При расчетах предполагается, что $\Delta_r C_p = 0$.

Задача 3. Давление насыщенного пара ртути в интервале температур 298 ÷ 530 К можно выразить уравнением:

$$\lg p(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{3308}{T} + 10,373 - 0,8\lg T.$$

Найти энтальпию испарения ртути в нормальной точке кипения ($T = 630$ К).

Вариант 4.

Задача 1. Зависимости давления насыщенного пара над фазами даются уравнениями:

$$\ln p_T = 28,74 - \frac{6100}{T} \text{ и } \ln p_{\text{ж}} = 18,61 - \frac{3340}{T} \text{ (} p \text{ в мм рт. ст.)}$$

Найти $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_{\text{пл}}}$, если $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_T = 1 \text{ мл}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 2. Как изменится степень диссоциации N_2O_4 при 50 °С, если давление увеличить с 0,5 атм до 2 атм? Для реакции: $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ зависимость константы равновесия от температуры дается уравнением:

$$\lg K_p = \frac{3070}{T} + 0,189\lg T + 0,446\cdot 10^{-3}T - 0,022\cdot 10^{-5}T^2 - 10,019.$$

Задача 3. Смесь 1 моля CO_2 и 2 молей H_2 реагирует с графитом при $T = 1000$ К и $p = 2$ атм с образованием CO и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$. Термодинамические свойства реагентов приведены в таблице:

Вещество	$\text{C}_{\text{гр}}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	H_2	CO	CO_2
$\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹	–	–238,913	–	–113,812	–393,142
Φ^0_{1000} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	11,656	196,727	136,957	204,071	226,420

Чему равны константы равновесия обеих реакций? Получите уравнения для равновесного состава пара при давлении 2 атм.

Вариант 5.

Задача 1. Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления (231°С) равны, соответственно 6,980 и 7,184 г·см⁻³. Энтальпия

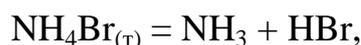
плавления олова равна $7071 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Определите температуру плавления олова при $p = 100 \text{ атм}$, если молекулярная масса олова равна $118,69 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 2. Как изменится состав равновесной смеси в реакции:

$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$, если давление повысить от 1 атм до 10 атм при 63°C и значении $K_p = 1,27$? Во сколько раз изменится K_p при повышении температуры до 127°C ? При решении используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$S^\circ_{400} - S^\circ_{298}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_f H^\circ_{400} - \Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹
N_2O_4	11,112	304,28	24,92	8,464
NO_2	33,095	240,06	11,39	3,933

Задача 3. Найти давление газа над $\text{NH}_4\text{Br}_{(т)}$ для реакции:



протекающей при $T = 600 \text{ К}$, считая теплоемкости реагентов C_p постоянными в интервале температур $298 \div 600 \text{ К}$. Используйте следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{NH}_4\text{Br}_{(т)}$	-270,10	112,80	88,70
NH_3	-45,90	192,66	35,63
HBr	-36,44	198,59	29,14

Вариант 6.

Задача 1. Зависимость давления насыщенного пара муравьиной кислоты p (мм рт. ст.) от температуры выражается уравнениями: для твердой фазы

$$\lg p = 12,486 - \frac{3160}{T}, \text{ для жидкой фазы: } \lg p = 7,884 - \frac{1860}{T}.$$

Вычислите координаты тройной точки и величины $\Delta H^\circ_{пл}$ и $\Delta S^\circ_{пл}$ в тройной точке.

Задача 2. Рассчитать состав равновесной смеси в реакции:



при $T = 500 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$, используя следующие данные:

Вещество	Φ_{500}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_f H^0_0$, кДж·моль ⁻¹
н-C ₈ H _{18(г)}	419,63	-159,84
C ₆ H ₄ (CH ₃) _{2(г)}	324,65	46,28
H ₂	116,92	—

Примечание. При значениях $K_p \ll 1$ можно пренебречь величинами $p_i(x_i)$ по сравнению с 1 в уравнениях n -й степени ($n > 2$).

Задача 3. Для реакции: $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}$ при 298 К: $K_p = 650$. Равновесное давление $p_{\text{I}_{2(\text{г})}}$ над $\text{I}_{2(\text{г})}$ при 298 К равно 0,33 мм рт. ст.

Определить K_p гетерогенной реакции: $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}$ при 400 К, если $\Delta_r H^0_T$ этой реакции в интервале температур 298 ÷ 400 К считать постоянной и равной 26,6 кДж·моль⁻¹.

Вариант 7.

Задача 1. Определить направление процесса в системе: $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$, если исходная смесь содержит 3 моля этана, 2 моля водорода и 1 моль ацетилена. Общее давление в системе равно 10 атм, а константа равновесия K_p равна 5,6.

Задача 2. При температуре 900 К и давлении 304 мм рт. ст. константа равновесия реакции: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 = \text{HCN} + 3\text{H}_2$: $K_p = 4,3 \cdot 10^{-3}$.

Вычислить состав равновесной смеси, если исходные вещества взяты в стехиометрических соотношениях и подчиняются законам идеальных газов.

Примечание. При значениях $K_p \ll 1$ можно пренебречь $p_i(x_i)$ по сравнению с 1 в уравнениях n -й степени ($n > 2$).

Задача 3. Рассчитать ΔU^0_T , ΔH^0_T , ΔS^0_T , ΔA^0_T и ΔG^0_T для процесса испарения 5 л жидкого гексана при 95°C, если плотность гексана равна 0,59 г·см⁻³, а удельная теплота парообразования равна 306,27 Дж·г⁻¹.

При расчетах учтем, что $1 \text{ л}\cdot\text{атм} = 101,33 \text{ Дж}$.

Вариант 8.

Задача 1. Смесь из 90 мольных % CH_4 и 10 мольных % H_2 реагирует по реакции: $\text{C}_{\text{гр}} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ при $T = 900 \text{ К}$ и $p = 1,2 \text{ атм}$.

Определите равновесный состав газовой смеси, если $\Delta_f G^\circ_T$ метана равно $8493,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 900 К .

Задача 2. Металлический титан при 1600 К находится в атмосфере водорода (H_2), содержащего следы влаги.

Найти максимально допустимый процент содержания H_2O в H_2 , при котором не будет происходить окисления титана, если при этой температуре для оксида титана: $\Delta_f G^\circ_T = -395,81 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и для водяного пара $\Delta_f G^\circ_T = -158,57 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 3. Рассчитать ΔU°_T , ΔH°_T , ΔS°_T , ΔA°_T и ΔG°_T для процесса испарения 1 моля бензола при нормальной температуре кипения, если давление пара над жидким бензолом описывается уравнением:

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 6,8975 - \frac{1206,35}{220,2 + t^\circ\text{C}}$$

Вариант 9.

Задача 1. Смесь из 20 мольных % CO_2 и 80 мольных % H_2 реагирует по реакции: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при $T = 1300 \text{ К}$ и $p = 1,2 \text{ атм}$.

Определите равновесный состав смеси в мольных процентах, используя следующие данные:

Вещество	CO_2	H_2	CO	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	-393,142	-	-113,812	-238,913
Φ°_{1300} $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	238,038	144,649	212,140	206,377

Задача 2. Образование сажи в потоке топочного газа идет по реакции:

$2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}_{(г)}$. Оцените температуру, при которой в системе при $p = 1$ атм появится сажа, используя следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	$S^{\circ}_T - S^{\circ}_{298}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{C}_{(г)}$	–	5,740	11,80	18,744
CO	–110,53	197,548	21,69	36,903
CO ₂	–393,52	213,674	33,41	55,522

Будет ли выделяться сажа выше или ниже этой температуры?

Задача 3. В интервале температур 1100 ÷ 1200 К энтальпия испарения натрия равна 97,91 кДж·моль⁻¹, давление паров натрия при 827°C равно 453,7 мм рт. ст.

Определить давление паров натрия при 927 °С и его нормальную температуру кипения. Результат сопоставьте с температурой кипения,

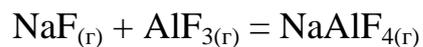
найденной из зависимости $\lg p$ (атм) = $4,520 - \frac{5220}{T}$.

Вариант 10.

Задача 1. Найти степень превращения CO₂ при $T = 298$ К и $p = 2$ атм для реакции: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, если исходная смесь состояла из 20 мольных % H₂, 20 мольных % CO₂, 10 мольных % CO и 50 мольных % N₂. Расчет провести, исходя из следующих данных:

Вещество	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O _(г)
$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	–393,52	–	–110,53	–241,83
S°_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	213,674	130,570	197,548	188,724

Задача 2. Рассчитать константу равновесия реакции:



при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны следующие данные

Вещество	$\text{NaF}_{(г)}$	$\text{AlF}_{3(г)}$	$\text{NaAlF}_{4(г)}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	-293,51	-1206,22	-1850,00
Φ°_{1000} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	226,529	298,321	379,726

Задача 3. Удельная теплота испарения диэтилового эфира равна 369,82 Дж·г⁻¹ в его нормальной точке кипения (34,5°C).

Подсчитать: а) давление пара при 36°C; б) изменение давления пара с температурой $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_{\text{кип}}}$.

Чему равна температура кипения эфира при 750 мм рт. ст. Пар считать идеальным газом.

Глава VII. Статистическая термодинамика.

§ 1. Микроканонический ансамбль Гиббса.

Это совокупность изолированных систем, каждая из которых характеризуется следующими постоянными значениями:

$$N = const, V = const, H = const. \quad (1)$$

Вероятность значений энергии $\pm \Delta E$ есть: $dW(E) = \rho d\Gamma(E)$. (2)

Плотность распределения вероятности ρ равна:

$$\rho = \frac{dW(E)}{d\Gamma(E)}; \quad \rho = \begin{cases} const = \rho_0 & \text{при } E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{при } H < E; H > E + \Delta E \end{cases}, \quad (2a)$$

где $\Gamma(E)$ – объём N молекул с энергией E в Γ – пространстве $2F$ измерений ($F = \sum N_j f_j$) или ($F = Nf$) – для одинаковых частиц. Для каждой из частиц имеется $2f$ переменных: q_1, q_2, \dots, q_f координат и p_1, p_2, \dots, p_f импульсов.

Для одной частицы существует $2f$ – мерное μ – пространство. Для N частиц элемент объема Γ – пространства равен:

$$d\Gamma(E) = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f = d\Gamma_v d\Gamma_p. \quad (3)$$

В подпространстве координат $\Gamma_v = V^N$, (3a)

в подпространстве импульсов частицы с энергией, меньшей или равной $E = P^2/2m$, лежат внутри сферы радиуса $P = \sqrt{2mE}$.

Объём сферы $3N$ – мерного пространства с радиусом P равен:

$$\Gamma_p(E) = \left(\frac{2\pi e P^2}{3N}\right)^{3N/2} = \left(\frac{4\pi me}{3N}\right)^{3N/2} E^{3N/2}, \quad (4)$$

а общий фазовый объём Γ – пространства равен:

$$\Gamma(E) = \Gamma_v \cdot \Gamma_p(E) = V^N \cdot \left(\frac{4\pi me}{3N}\right)^{3N/2} E^{3N/2} \quad (5)$$

Условие нормировки вероятности: $\int dW(E) = \rho \int_E^{E+dE} d\Gamma(E) = 1$, (6)

откуда $\rho = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)}$. (7)

Энтропия S определяется уравнением Больцмана – Планка:

$$S = k \ln W. \quad (8)$$

Здесь W есть число квантовых состояний $\Delta\Omega$, отвечающих фазовому объёму $\Delta\Gamma$, а k – постоянная Больцмана: $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹.

$$\text{Согласно принципу Гейзенберга: } \Delta\Gamma = (dpdq)^F \geq h^F, \quad (9)$$

где h – постоянная Планка: $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

С учетом уравнения (9) и неразличимости частиц получим:

$$W = \Delta\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{h^F N!} = \frac{1}{\tilde{\rho}} \quad (10)$$

При равновесии: $W = W_{max}$, поэтому параметром микроканонического распределения будет энтропия: $S = k \ln \Delta\Omega = -k \ln \tilde{\rho}(E)$, (11)

$$\text{где} \quad \tilde{\rho} = \rho N! h^F, \quad (12)$$

есть нормированная плотность распределения вероятности.

§2. Канонический ансамбль Гиббса.

Это ансамбль систем, имеющих постоянными следующие величины:

$$N = const, V = const, T = const. \quad (13)$$

Системы этого ансамбля (1) помещены в большой термостат (2), когда для всей системы:

$$H(p, q) = H(p_1, q_1) + H(p_2, q_2). \quad (13a)$$

$$\text{Для квазинезависимых систем: } \tilde{\rho}(H) = \tilde{\rho}_1(H_1) \tilde{\rho}_2(H_2). \quad (14)$$

$$\text{При равновесии: } \frac{\partial \ln \tilde{\rho}}{\partial H} = const = -\frac{1}{\theta}, (\theta > 0). \quad (15)$$

Каноническое распределение имеет вид:

$$\tilde{\rho} = B \exp[-H(p, q)/\theta]. \quad (16)$$

$$\text{Из соотношений (12) и (16) получим: } \rho = \frac{B}{N! h^F} \exp[-H(p, q)/\theta]. \quad (17)$$

Вероятность нахождения параметров системы в пределах $\pm dq, \pm dp$ равна:

$$dW(p, q) = \rho dpdq = \frac{B}{N! h^F} \exp[-H(p, q)/\theta] dpdq. \quad (18)$$

Учитывая условие нормировки: $\int_p \dots \int_q dW(p, q) = 1$, получим выражение:

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{N!h^{2F}} \int \dots \int \exp[-H(p,q)/\theta] dpdq = Z, \quad (19)$$

которое называется статистическим интегралом.

$$\text{Обозначим } B = e^{A/\theta}, \text{ тогда } Z = e^{-A/\theta}, \text{ откуда: } A = -\theta \ln Z \quad (20)$$

$$\text{Поскольку } \tilde{\rho} = B e^{-H/\theta} = e^{(A-H)/\theta} \approx e^{(A-\bar{E})/\theta}, \quad (21)$$

$$\text{то с учетом соотношения (15) получим: } \theta = kT. \quad (22)$$

Множитель $\theta = kT$ является модулем канонического распределения.

$$\text{Из соотношения (21) имеем: } \frac{A-\bar{E}}{kT} = \frac{A-U}{kT} = \ln \tilde{\rho}, \quad (21a)$$

где $U = \bar{E}$ - среднее каноническое значение энергии системы.

$$\text{Из (11) получаем: } \ln \tilde{\rho} = -\frac{S}{k} \quad (11a)$$

$$\text{В итоге: } S = \frac{U-A}{T} \text{ и } A = U - TS. \quad (23)$$

$$\text{С учетом соотношения (20) получаем связь энергии Гельмгольца со статистическим интегралом: } A = -kT \ln Z. \quad (24)$$

§3. Идеальный одноатомный газ.

Для идеального одноатомного газа статистический интеграл, относящийся только к поступательным степеням свободы рассчитывается по формуле:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} \int_0^{l_z} dx dy dz \right\}^N \quad (25)$$

Учитывая, что 1-й тройной интеграл, равен $\sqrt{\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^3}$, где $\alpha = \frac{1}{2mkT}$, а 2-й

тройной интеграл равен общему объёму V , получаем:

$$Z = \frac{1}{N!} \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right\}^N = \frac{Q_{\text{ном}}^N}{N!} \quad (26)$$

Здесь $Q_{\text{пост}}$ – молекулярная сумма по состояниям для поступательного движения, равная:

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V. \quad (27)$$

С учетом внутренних степеней свободы статистический интеграл многоатомного идеального газа запишется в виде:

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{\text{пост}} Q_{\text{внутр}})^N}{N!} = \frac{(Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}})^N}{N!}. \quad (28)$$

По формуле Стирлинга для больших чисел (в наших расчетах $N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$) получим:

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N,$$

поэтому:

$$Z = \left(\frac{Qe}{N} \right)^N = \left(\frac{Q_{\text{пост}} e}{N} \right)^N (Q_{\text{вн}})^N \quad (29)$$

В общем виде молекулярная сумма по состояниям для различных видов движения есть:

$$Q_i = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (30)$$

где ε_i – энергия i -го состояния, а g_i – статистический вес (или вырожденность) этого состояния.

Так, например, электронная сумма по состояниям имеет вид:

$$Q_{\text{эл}} = \sum g_i e^{-\varepsilon_{\text{эл}}/kT} = g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots, \quad (31)$$

причем для большинства молекул $Q_{\text{эл}} = g_0$, где g_0 – вырожденность основного электронного состояния.

§ 4. Термодинамические функции одного моля идеального газа.

a). $A - E_0 = -kT \ln Z = -RT \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}} e}{N} \right) - RT \ln Q_{\text{вн}}, \quad (32)$

где $E_0 = N_A \varepsilon_0$ – нулевая энергия 1 моля веществ.

b). $G - E_0 = A - E_0 + pV = A - E_0 + RT = -RT \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}}}{N} \right) - RT \ln Q_{\text{вн}} \quad (33)$

c). $S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = R \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}} e}{N} \right) + R \ln Q_{\text{вн}} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (34)$

Здесь и далее, если не оговорено особо, $Q = Q_{\text{ном}} \cdot Q_{\text{вн}}$, а $N = N_A$.

$$\text{d). } p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = - RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (35)$$

$$\text{e). } U - E_0 = A - E_0 + TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (36)$$

$$\text{f). } H - E_0 = U - E_0 + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (37)$$

$$\text{g). } \Phi = - \frac{G - E_0}{T} = R \ln \left(\frac{Q_{\text{ном}}}{N} \right) + R \ln Q_{\text{вн}}. \quad (38)$$

$$\text{h). } \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = - kT \ln \left(\frac{Q_{\text{ном}} e}{N} \right) - kT \ln Q_{\text{вн}}. \quad (39)$$

$$\text{i). } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = RT \left\{ 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{V,N} \right\} \quad (40)$$

§ 5. Поступательные составляющие термодинамических функций идеального газа.

Размерность поступательных (да и других) составляющих термодинамических функций зависит от размерности универсальной газовой постоянной R , которая выражается в Дж·моль⁻¹·К⁻¹, масса 1 моля (M) дается в граммах.

$$\text{a). } Q_{\text{ном}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi MkT}{Nh^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{p} = 1,541 \cdot 10^{22} T^{5/2} M^{3/2} \frac{1}{p}. \quad (41)$$

$$\text{b). } Z_{\text{ном}} = \left(\frac{Q_{\text{ном}} e}{N} \right)^N. \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \text{c). } A - E_0 = - RT \ln \left(\frac{Q_{\text{ном}} e}{N} \right) = - \frac{3}{2} RT \ln M - \frac{5}{2} RT \ln T + RT \ln p \text{ (атм)} + \\ + 22,159T \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)}. \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \text{d). } G - E_0 = - RT \ln \left(\frac{Q}{N} \right) = - \frac{3}{2} RT \ln M - \frac{5}{2} RT \ln T + RT \ln p \text{ (атм)} + \\ + 30,473T \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)}.^* \end{aligned} \quad (44)$$

$$\text{e). } \Phi = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p \text{ (атм)} - 30,473 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{К}^{-1}\text{)}. \quad (45)$$

$$f). \quad H - E_0 = \frac{5}{2} RT = 20,785T \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)}. \quad (46)$$

$$g). \quad S = \frac{H - G}{T} = \Phi + \frac{H - E_0}{T} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p \text{ (атм)} - \\ - 9,688 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)**).} \quad (47)$$

Расчет энтропии как производной энергии Гельмгольца:

$$g'). \quad S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = - R \ln \left(\frac{Qe}{N} \right) + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (48)$$

дает аналогичное (47) выражение для энтропии идеального газа, называемое уравнением Закура – Тетроде:

$$S = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p - 9,688 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}. \quad (48a)$$

$$h). \quad U - E_0 = \frac{3}{2} RT = 12,471T \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)}. \quad (49)$$

$$i). \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = 12,471 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}. \quad (50)$$

$$j). \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} = 20,785 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}. \quad (51)$$

$$*) \quad RT \ln e = RT = 8,314 T \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)}.$$

$$**) \quad - 30,473 + \frac{5}{2} R = - 9,688 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}.$$

§ 6. Электронные составляющие термодинамических функций идеального газа.

$$a). \quad Q_{эл} = \sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \sum g_i \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right) = \sum g_i \exp\left(-1,4388 \frac{\omega_i}{T}\right), \quad (52)$$

где $\varepsilon_i = hc\omega_i$, а $\frac{hc}{k} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \times 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}}{1,3807 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} = 1,4388 \text{ см} \cdot \text{К}.$

$$b). \quad N_i = \frac{N_A g_i \exp(-1,4388\omega_i/T)}{Q_{эл}}. \quad (53)$$

$$c). \quad A - E_0 = G - E_0 = - RT \ln Q_{эл} \quad (54)$$

$$d). \quad \Phi = R \ln Q_{эл}. \quad (55)$$

$$e). \quad H - E_0 = U - E_0 = \sum N_i \varepsilon_i = \sum \left\{ \frac{N_A h c \omega_i}{Q_{эл}} g_i \exp\left(-1,4388 \frac{\omega_i}{T}\right) \right\}. \quad (56)$$

$$f). \quad S = \Phi + \frac{H - E_0}{T} = R \ln Q_{эл} + \frac{H - E_0}{T}. \quad (57)$$

$$g). \quad C_{эл} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1,4388^2 R}{Q_{эл}} \left[\sum \left(\frac{\omega_i}{T} \right)^2 g_i \exp\left(-1,4388 \frac{\omega_i}{T}\right) \right] - \frac{1,4388^2 R}{Q_{эл}^2} \left[\sum \left(\frac{\omega_i}{T} \right) g_i \cdot \exp\left(-1,4388 \frac{\omega_i}{T}\right) \right]^2. \quad (58)$$

Схематическая зависимость электронной составляющей теплоемкости от температуры имеет вид:.

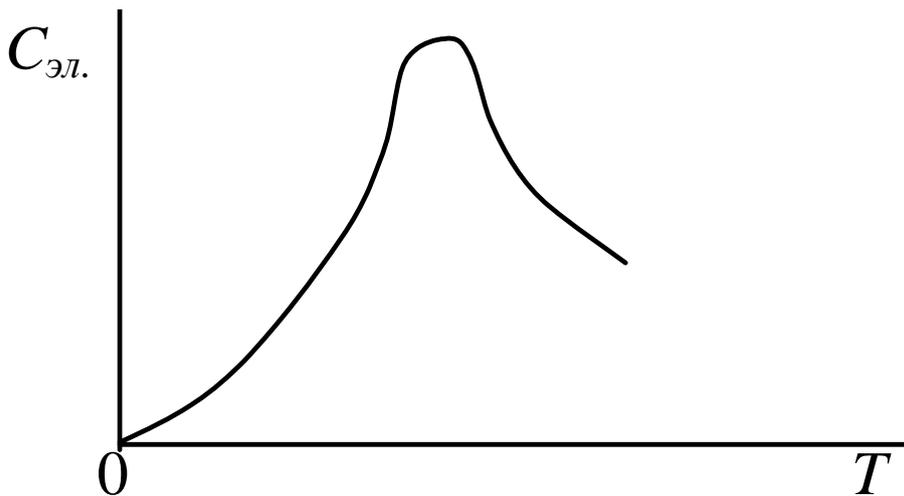


Рис.19.

Глава VII. §§ 5 – 6. Задачи.

Задача 1. Вычислить $Q_{эл}$, заселенности 0-го, 1-го и 2-го электронных уровней N_0, N_1, N_2 , а также общие значения (электронные плюс поступательные составляющие) функций: $\Phi^{\circ}_T, (H^{\circ}_T - E_0), S^{\circ}_T$ и C_p 1 г-атома кислорода при

$T = 500 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденных состояний ($T_i, \text{см}^{-1}$). При вычислении учтите, что

$$M_O = 15,999 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ и } \frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}.$$

Уровни энергии и вырожденности состояний атома O.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
$3P_2$	0	5	0
$3P_1$	158,265	3	1
$3P_0$	226,977	1	2

Ответ: $\Phi_T^0 = 149,94 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_T^0 - E_0) = 11,07 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S_T^0 = 172,07 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_p = 21,26 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 2. Вычислить $Q_{эл}$, заселенности 0-го, 1-го и 2-го электронных уровней N_0, N_1, N_2 , а также общие значения (электронные плюс поступательные составляющие) функций: $\Phi_T^0, (H_T^0 - E_0), S_T^0$ и C_p 1 г-атома серы при $T = 500 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденных состояний ($T_i, \text{см}^{-1}$). При вычислении учтите, что

$$M_S = 32,06 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ и } \frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}.$$

Уровни энергии и вырожденности состояний атома S.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
$3P_2$	0	5	0
$3P_1$	396,09	3	1
$3P_0$	573,65	1	2

Ответ: $\Phi_T^0 = 157,05 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_T^0 - E_0) = 11,35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S^{\circ}_T = 179,74 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_p = 22,74 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 3. Вычислить $Q_{\text{эл}}$, заселенности 0-го, 1-го и 2-го электронных уровней N_0, N_1, N_2 , а также общие (электронные плюс поступательные составляющие) значения функций $\Phi^{\circ}_T, (H^{\circ}_T - E_0), S^{\circ}_T$ и C_p 1 г-атома углерода при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденных состояний ($T_i, \text{см}^{-1}$).

При вычислении учтите, что $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а $M_C = 12,011 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Уровни энергии и вырожденности состояний атома $C_{\text{газ}}$.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
$3P_0$	0	1	0
$3P_1$	16,4	3	1
$3P_2$	43,4	5	2

Ответ: $\Phi^{\circ}_T = 147,27 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; (H^{\circ}_T - E_0) = 10,74 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1};$

$$S^{\circ}_T = 168,74 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_p = 20,84 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 4. Вычислить $Q_{\text{эл}}$, заселенности 0-го, 1-го и 2-го электронных уровней N_0, N_1 и N_2 , а также общие (электронные плюс поступательные составляющие) значения функций $\Phi^{\circ}_T, (H^{\circ}_T - E_0), S^{\circ}_T$ и C_p 1 г-атома кремния при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденных состояний ($T_i, \text{см}^{-1}$).

При вычислении учтите, что $M_{\text{Si}} = 28,086 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, а $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$.

Уровни энергии и вырожденности состояний атома $Si_{\text{газ}}$.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
$3P_0$	0	1	0
$3P_1$	77,115	3	1
$3P_2$	223,157	5	2

Ответ: $\Phi^{\circ}_T = 155,23 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H^{\circ}_T - E_0) = 11,92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S^{\circ}_T = 179,08 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_p = 21,32 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 5. Вычислить $Q_{\text{эл}}$, заселенности основного и первого возбужденного состояний N_0 и N_1 , а также общие (электронные плюс поступательные составляющие) значения функций Φ°_T , $(H^{\circ}_T - E_0)$, S°_T и C_p 1 г-атома фтора при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденного электронного состояния ($T_i, \text{см}^{-1}$).

При вычислении учтите, что $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а $M_{\text{F}} = 18,998 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Уровни энергии и вырожденности состояний атома F.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
$2P_{3/2}$	0	4	0
$2P_{1/2}$	404,1	2	1

Ответ: $\Phi^{\circ}_T = 148,15 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H^{\circ}_T - E_0) = 11,05 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S^{\circ}_T = 170,24 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_p = 22,06 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 6. Вычислить $Q_{\text{эл}}$, заселенности основного и первого возбужденного состояний: N_0 и N_1 , а также общие (электронные плюс поступательные составляющие) значения функций Φ°_T , $(H^{\circ}_T - E_0)$, S°_T и C_p 1 г-атома хлора при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденного электронного состояния ($T_i, \text{см}^{-1}$).

При вычислении учтите, что $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Уровни энергии и вырожденности состояний атома Cl.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
$2P_{3/2}$	0	4	0
$2P_{1/2}$	882,36	2	1

Ответ: $\Phi_T^0 = 155,04 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_T^0 - E_0) = 10,79 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S_T^0 = 176,63 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_p = 22,74 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 7. Вычислить $Q_{\text{эл}}$, заселенности основного и первого возбужденного состояний, N_0 и N_1 , а также общие (электронные плюс поступательные составляющие) значения функций Φ_T^0 , $(H_T^0 - E_0)$, S_T^0 и C_p 1 г-атома бора при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденного электронного состояния ($T_i, \text{см}^{-1}$).

При вычислении учтите, что $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а $M_B = 10,81 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Уровни энергии и вырожденности состояний атома $B_{\text{газ}}$.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
$2P_{1/2}$	0	2	0
$2P_{3/2}$	15,25	4	1

Ответ: $\Phi_T^0 = 143,04 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_T^0 - E_0) = 10,51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S_T^0 = 164,07 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_p = 20,79 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 8. Вычислить $Q_{\text{эл}}$, заселенности основного и первого возбужденного состояния, N_0 и N_1 , а также общие (электронные плюс поступательные составляющие) значения Φ_T^0 , $(H_T^0 - E_0)$, S_T^0 и C_p 1 г-атома алюминия при $T = 500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны статистические веса и энергии основного и возбужденного электронного состояния ($T_i, \text{см}^{-1}$).

При вычислении учтите, что $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а $M_{\text{Al}} = 26,982 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Уровни энергии и вырожденности состояний атома Al_{газ}.

Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний
2P _{1/2}	0	2	0
2P _{3/2}	112,061	4	1

Ответ: $\Phi^{\circ}_T = 153,00 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H^{\circ}_T - E_0) = 11,19 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;
 $S^{\circ}_T = 175,38 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $C_p = 20,99 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

§ 7. Энергетические уровни и молекулярные суммы по состояниям для различных степеней свободы молекул.

а). Поступательная энергия молекул равна:

$$\varepsilon_{\text{пост}(1)} = \frac{h^2}{8\pi^2 m l_x^2} n_x^2. \quad (59)$$

Поступательная сумма по состояниям равна:

$$Q_{\text{пост}} = \sum \exp(-\varepsilon_{\text{пост}}/kT) = \int_0^{\infty} \exp(-\varepsilon_{\text{пост}}/kT) d\varepsilon \quad (30a)$$

Для 3 поступательных степеней свободы эта сумма равна:

$$Q_{\text{пост}(3)} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi MkT}{Nh^2}\right)^{3/2} \frac{NkT}{p}. \quad (60)$$

б). Вращательная энергия молекул равна:

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hcB_e \cdot J(J+1), \quad (61)$$

где I – момент инерции молекул: $I = \mu d^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2 \text{ г}\cdot\text{см}^2 = A \cdot 10^{-40} \text{ г}\cdot\text{см}^2$.

Здесь A – некоторое целое число, большее единицы (лишь для молекулы водорода и немногих водород – содержащих веществ оно меньше единицы).

Вращательная постоянная молекул B_e есть: $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} \text{ см}^{-1} = \frac{28}{A} \text{ см}^{-1}$.

Вращательная сумма по состояниям для двухатомных и линейных многоатомных молекул равна:

$$Q_{вр(2)} = \int_0^{\infty} (2J + 1) \exp\left[-\frac{hcB_e J(J + 1)}{kT}\right] dJ = \frac{kT}{hcB_e \sigma} = 0,695 \frac{T}{B_e \sigma}. \quad (62)$$

Для нелинейных многоатомных молекул расчет проводится по формуле:

$$Q_{вр(нелин)} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2} (ABC)^{-1/2} = \frac{1,027}{\sigma} T^{3/2} (ABC)^{-1/2}, \quad (63)$$

где A , B и C – вращательные постоянные молекул.

с). Колебательная энергия молекул равна:

$$\varepsilon_{кол} = h\nu(v + 1/2) = h\nu/2 + h\nu \cdot v = \varepsilon_0 + \varepsilon_v. \quad (64)$$

Колебательная сумма по состояниям молекул равна:

$$Q_{кол} = \sum_{i=1}^{3n-x} [1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{kT})]^{-1} = \sum_{i=1}^{3n-x} [1 - \exp(-1,4388 \frac{\omega_i}{T})]^{-1} \quad (65)$$

В уравнении (65): $x = 5$ для линейных и $x = 6$ – для нелинейных молекул, а

$$h\nu_i/k = hc\omega_i/k = 1,4388\omega_i, \text{ (К)}.$$

д). Электронная сумма по состояниям молекул равна:

$$Q_{эл} = g_0 + g_1 \exp(-\frac{\varepsilon_1}{kT}) + g_2 \exp(-\frac{\varepsilon_2}{kT}) + \dots \quad (66)$$

§ 8. *Идеальный двухатомный газ. Составляющие термодинамических функций.*

А. Вращательные составляющие.

$$\begin{aligned} \text{а). } A - E_0 = G - E_0 = -RT \ln Q_{вр} = -RT \ln T + RT \ln B_e + RT \ln \sigma + \\ + 3,025T \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}) \end{aligned} \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \text{б). } \Phi = -\frac{G - E_0}{T} = R \ln Q_{вр} = R \ln T - R \ln B_e - R \ln \sigma - \\ - 3,025 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}). \end{aligned} \quad (68)$$

$$c). \quad U - E_0 = H - E_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{sp}}{\partial T} \right)_{V,N} = RT = 8,314T \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)} \quad (69)$$

$$d). \quad S = \frac{H - G}{T} = \Phi + \frac{H - E_0}{T} = R \ln T - R \ln B_e - R \ln \sigma + 5,289 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}. \quad (70)$$

$$e). \quad C_{sp} = \left(\frac{\partial U_{sp}}{\partial T} \right)_{V,N} = 8,314 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}. \quad (71)$$

В. Колебательные составляющие.

$$a). \quad A - E_0 = G - E_0 = -RT \ln Q_{кол} = RT \ln (1 - e^{-\theta/T}) \quad (72)$$

$$b). \quad \Phi = -\frac{G - E_0}{T} = R \ln Q_{кол} = -R \ln (1 - e^{-\theta/T}), \quad (73)$$

где $\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc}{k} \omega = 1,4388\omega$ - характеристическая температура колебаний.

$$c). \quad U - E_0 = H - E_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{кол}}{\partial T} \right)_{V,N} = RT \frac{\theta/T}{(e^{\theta/T} - 1)}. \quad (74)$$

$$d). \quad S = \Phi + \frac{H - E_0}{T} = R \left[\frac{\theta/T}{(e^{\theta/T} - 1)} - \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right]. \quad (75)$$

$$e). \quad C_{кол} = \left(\frac{\partial U_{кол}}{\partial T} \right)_{V,N} = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q_{кол}}{\partial T} \right)_{V,N} + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q_{кол}}{\partial T^2} \right)_{V,N} \quad (76)$$

После дифференцирования получим формулу Эйнштейна - Планка:

$$C_{кол} = R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \left[\frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \right]. \quad (77)$$

Подобная формула применяется для расчета теплоемкостей твердых тел с учетом трех степеней свободы для них [см. уравнение (16) главы II].

Глава VII. §§ 7 – 8. Задачи.

Задача 1. Вычислить значения функций Φ°_T , $(H^{\circ}_T - E_0)$, S°_T и C_p для одного моля молекулярного водорода H_2 при $T = 1000$ К, если известны постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388$ К·см, $M_{H_2} = 2,016$ г·моль $^{-1}$).

Таблица молекулярных постоянных молекулы водорода

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^1\Sigma_g^+$	1	0,74165	4400,39	60,864	2

Ответ: $\Phi^{\circ}_{1000} = 136,35$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$; $(H^{\circ}_{1000} - E_0) = 29,19$ кДж·моль $^{-1}$;

$S^{\circ}_{1000} = 165,54$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$; $C_{p,1000} = 29,69$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.

Задача 2. Вычислить значения функций Φ°_T , $(H^{\circ}_T - E_0)$, S°_T и C_p для одного моля молекулярного дейтерия D_2 при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если известны постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388$ К·см, $M_{D_2} = 4,028$ г·моль $^{-1}$).

Таблица молекулярных постоянных молекулы дейтерия

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^1\Sigma_g^+$	1	0,74165	3115,78	30,439	2

Ответ: $\Phi^{\circ}_{1000} = 150,82$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$; $(H^{\circ}_{1000} - E_0) = 29,53$ кДж·моль $^{-1}$;

$S^{\circ}_{1000} = 180,34$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$; $C_{p,1000} = 31,03$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.

Задача 3. Вычислите значение функций Φ°_T , $(H^{\circ}_T - E_0)$, S°_T и C_p для одного моля фтористого водорода HF при $T = 1000$ К, если известны молекулярные

постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а

$M_{\text{HF}} = 20,006 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Таблица молекулярных постоянных молекулы фтористого водорода.

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^1\Sigma^+$	1	0,9168	4138,73	20,956	1

Ответ: $\Phi_{1000}^{\circ} = 179,77 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_{1000}^{\circ} - E_0) = 29,23 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$S_{1000}^{\circ} = 208,99 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $C_{p,1000} = 29,87 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Задача 4. Вычислить значения функций Φ_T° , $(H_T^{\circ} - E_0)$, S_T° и C_p для одного моля молекулярного азота N_2 при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а

$M_{\text{N}_2} = 28,013 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Таблица молекулярных постоянных молекулы азота.

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^1\Sigma_g^+$	1	1,0979	2358,03	1,998	2

Ответ: $\Phi_{1000}^{\circ} = 197,85 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_{1000}^{\circ} - E_0)_{1000} = 30,08 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$S_{1000}^{\circ} = 227,93 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $C_{p,1000} = 32,54 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Задача 5. Вычислить значения функций Φ_T° , $(H_T^{\circ} - E_0)$, S_T° и C_p для одного моля оксида азота NO при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1}). При расчетах учесть, что $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$,

а $M_{\text{NO}} = 30,006 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Таблица молекулярных постоянных молекулы оксида азота – 2.

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^2\Pi$	4	1,1510	1904,41	1,704	1

Ответ: $\Phi_{1000}^{\circ} = 217,58 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_{1000}^{\circ} - E_0)_{1000} = 30,67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S_{1000}^{\circ} = 248,25 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_{p,1000} = 33,71 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 6. Вычислить значения функций Φ_T° , $(H_T^{\circ} - E_0)$, S_T° и C_p для одного моля оксида серы SO при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны молекулярные постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, $M_{\text{SO}} = 48,059 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Таблица молекулярных постоянных молекулы оксида серы – 2.

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^3\Sigma^-$	3	1,48108	1148,19	0,721	1

Ответ: $\Phi_{1000}^{\circ} = 229,43 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_{1000}^{\circ} - E_0) = 32,36 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S_{1000}^{\circ} = 261,71 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_{p,1000} = 35,76 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 7. Вычислить значения функций Φ_T° , $(H_T^{\circ} - E_0)$, S_T° и C_p для одного моля молекулярного брома Br_2 при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$, а $M_{\text{Br}_2} = 159,808 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

Таблица молекулярных постоянных молекулы брома.

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^1\Sigma_g^+$	1	2,28107	325,32	0,082	2

Ответ: $\Phi_{1000}^{\circ} = 254,02 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_{1000}^{\circ} - E_0) = 35,62 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S_{1000}^{\circ} = 289,64 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_{p,1000} = 37,24 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Задача 8. Вычислить значения функций Φ_T° , $(H_T^{\circ} - E_0)$, S_T° и C_p для одного моля бромида йода IBr при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны молекулярные постоянные этой молекулы (ω и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$,

$$M_{\text{IBr}} = 206,809 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

Таблица молекулярных постоянных молекулы бромида йода.

Электронное состояние	g_0	$r_e, \text{Å}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$X^1\Sigma^+$	1	2,4699	268,71	0,05679	1

Ответ: $\Phi_{1000}^{\circ} = 267,30 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $(H_{1000}^{\circ} - E_0) = 35,90 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$$S_{1000}^{\circ} = 303,20 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; C_{p,1000} = 37,30 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

§ 9. Многоатомные нелинейные молекулы.

Составляющие термодинамических функций.

А. Вращательные составляющие.

$$\begin{aligned} \text{a). } A - E_0 = G - E_0 = -RT \ln Q_{ep} = -\frac{3}{2}RT \ln T + \frac{1}{2}RT \ln(ABC) + RT \ln \sigma - \\ - 0,2215T \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}). \end{aligned} \quad (78)$$

$$\text{b). } \Phi = R \ln Q_{ep} = \frac{3}{2}R \ln T - \frac{1}{2}R \ln(ABC) - R \ln \sigma + 0,2215 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}). \quad (79)$$

$$\text{c). } U - E_0 = H - E_0 = \frac{3}{2}RT = 12,471T \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}). \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \text{d). } S = \Phi + \frac{H - E_0}{T} = \frac{3}{2}R \ln T - \frac{1}{2}R \ln(ABC) - R \ln \sigma + \\ + 12,6925 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}). \end{aligned} \quad (81)$$

$$e). \quad C_{вр} = \frac{3}{2}R = 12,471 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}\text{)}. \quad (82)$$

В уравнениях (78 – 79) и (81) значения A , B и C – вращательные постоянные молекул.

В. Колебательные составляющие.

$$\text{Для многоатомных нелинейных молекул: } Q_{кол} = \prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-\theta_i/T})^{-1} \quad (83)$$

$$\text{Для многоатомных линейных молекул: } Q_{кол} = \prod_{i=1}^{3n-5} (1 - e^{-\theta_i/T})^{-1} \quad (84)$$

$$a). \quad A - E_0 = G - E_0 = -RT \ln Q_{кол} = RT \ln \prod_{i=1}^{3n-x} (1 - e^{-\theta_i/T}) \quad (85)$$

$$b). \quad \Phi = R \ln Q_{кол} = -R \ln \prod_{i=1}^{3n-x} (1 - e^{-\theta_i/T}) \quad (86)$$

$$c). \quad U - E_0 = H - E_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{кол}}{\partial T} \right)_{V,N} = RT \sum_{i=1}^{3n-x} \frac{\theta_i/T}{(e^{\theta_i/T} - 1)}. \quad (87)$$

$$d). \quad S = \Phi + \frac{H - E_0}{T} = R \sum_{i=1}^{3n-x} \frac{\theta_i/T}{(e^{\theta_i/T} - 1)} - R \ln \prod_{i=1}^{3n-x} (1 - e^{-\theta_i/T}) \quad (88)$$

$$e). \quad C_{кол} = R \sum_{i=1}^{3n-x} \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} \quad (89)$$

Домашние задания к гл. VII, § 9.

Вычислить значения функций: Φ°_T , $(H^{\circ}_T - E_0)$, S°_T и C_p 1 моля идеального газа из трехатомных молекул, при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны молекулярные постоянные этих молекул ($Q_{эл} = g_0$, частоты колебаний ω_i и вращательные постоянные молекул A , B и C даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ К}\cdot\text{см}$).

$$Q_{ном} = \left[\frac{2\pi MkT}{N_A h^2} \right]^{3/2} \cdot \frac{RT}{p} = 1,541 \cdot 10^{22} T^{5/2} \cdot M^{3/2}; \quad \Phi^{\circ}_{ном} = R \ln \left(\frac{Q_{ном}}{N_A} \right);$$

$$Q_{вр(3),\text{лин}} = \frac{kT}{hcB_e\sigma} = (0,695T \cdot B_e \cdot \sigma)^{-1};$$

$$Q_{вр(3),\text{нелин}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2} \cdot (ABC)^{-1/2} = \frac{1,027}{\sigma} T^{3/2} (ABC)^{-1/2};$$

$$Q_{кол(3)} = \sum_{i=1}^{3n-x} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right)\right]^{-1}, \text{ где } x = 5 - \text{ для линейных и } x = 6 - \text{ для нелинейных молекул.}$$

Таблица молекулярных постоянных трехатомных молекул.

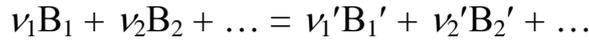
№ №	Мол. -ла	M	g_0	σ	ω_s	ω_d	ω_{as}	A	B	C
1	HCN	27,026	1	1	2096,29	713,46 (2)	3311,38	–	1,478	–
2	N ₂ O	44,013	1	1	1276,88	588,77 (2)	2223,76	–	0,419	–
3	COS	60,070	1	1	863,37	520,41 (2)	2055,14	–	0,203	–
4	CS ₂	76,131	1	2	664,47	395,98 (2)	1535,35	–	0,109	–
5	H ₂ O	18,014	1	2	3656,65	1594,78	3755,79	27,87	14,52	9,28
6	D ₂ O	20,028	1	2	2671,69	1178,33	2788,05	15,420	7,270	4,848
7	H ₂ S	34,076	1	2	2614,56	1182,68	2627,90	10,361	9,016	4,731
8	SO ₂	64,059	1	2	1151,71	517,75	1362,00	2,027	0,344	0,294

Ответы к домашним заданиям к гл.VII, § 9

(согласно данным справочника В.П.Глушко и др., т.т. I – II).

№№	Молекула	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			кДж·моль ⁻¹
		Φ°_{1000}	S°_{1000}	$C_{p,1000}$	$(H^{\circ}_{1000} - E^{\circ}_0)$
1	HCN	213,272	253,569	50,251	40,297
2	N ₂ O	233,084	276,878	55,246	43,794
3	COS	245,821	291,706	56,766	45,866
4	CS ₂	253,086	301,825	58,899	48,740
5	H ₂ O	196,727	232,697	41,544	35,971
6	D ₂ O	207,104	244,961	45,477	37,857
7	H ₂ S	214,625	252,648	45,968	38,023
8	SO ₂	260,644	305,538	54,290	44,894

§ 10. Расчет констант равновесия газовых реакций типа:



А. С помощью приведенных энергий Гиббса.

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p; R \ln K_p = -\frac{\Delta G_T^o}{T} = -\frac{\Delta G_T^o - \Delta E_0}{T} - \frac{\Delta E_0}{T} = \Delta \Phi_T^o - \frac{\Delta E_0}{T},$$

откуда:
$$K_p = \exp\left(\frac{\Delta \Phi_T^o}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right). \quad (90)$$

Здесь $\Delta \Phi^o = \sum \nu_i' \Phi_i^{o'} - \sum \nu_i \Phi_i^o$, а $\Phi_i^o = \Phi_{i,эл}^o + \Phi_{i,ност}^o + \Phi_{i,вр}^o + \Phi_{i,кол}^o$. (91)

В. С использованием молекулярных сумм по состояниям.

Известно, что химический потенциал в расчете на одну молекулу равен:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_j \neq N_i} = -kT \ln\left(\frac{Q_i}{N_i}\right) + \varepsilon_0. \quad (92)$$

В расчете на 1 моль идеального газа: $\mu_i = -RT \ln\left(\frac{Q_i}{N_i}\right) + E_{0,i} (= N_i \varepsilon_0)$. (93)

При равновесии $\sum \nu_i \mu_i = 0$, поэтому, с учетом соотношения (93), получим:

$$\begin{aligned} RT \left\{ \nu_1' \ln\left(\frac{Q_1'}{N_1'}\right) + \nu_2' \ln\left(\frac{Q_2'}{N_2'}\right) + \dots - \nu_1 \ln\left(\frac{Q_1}{N_1}\right) - \nu_2 \ln\left(\frac{Q_2}{N_2}\right) - \dots \right\} = \\ = \{ \nu_1' E_{0,1}' + \nu_2' E_{0,2}' + \dots - \nu_1 E_{0,1} - \nu_2 E_{0,2} - \dots \} = \Delta E_0. \end{aligned} \quad (94)$$

Обозначим сумму по состояниям одной молекулы в единице объема:

$$q = \frac{Q}{N_A V}. \quad (95)$$

Тогда из уравнений (94) и (95) найдем:

$$\ln \left\{ \left(\frac{q_1'^{\nu_1'} q_2'^{\nu_2'} \dots}{q_1^{\nu_1} q_2^{\nu_2} \dots} \right) \cdot \left[\frac{(N_1 / N_A V)^{\nu_1} (N_2 / N_A V)^{\nu_2} \dots}{(N_1' / N_A V)^{\nu_1'} (N_2' / N_A V)^{\nu_2'} \dots} \right] \right\} = \frac{\Delta E_0}{RT}.$$

Поскольку $N_i / N_A V = c_i$, то

$$K_c = \left(\frac{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} \right)_{равн} = \left(\frac{q_1'^{\nu_1'} q_2'^{\nu_2'} \dots}{q_1^{\nu_1} q_2^{\nu_2} \dots} \right)_{равн} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right), \quad (96)$$

где
$$q = \left(\frac{Q_{\text{пост}}}{N_A V} \right) \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}} \cdot Q_{\text{эл}} = \frac{Q_{\text{общ}}}{N_A V} = \frac{Q_{\text{общ}}}{N_A} \frac{p}{RT} \quad (97)$$

При $p = 1$ атм:
$$K_c = \prod_i \left(\frac{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i'}}{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i}} \right) \cdot \frac{1}{N_A^{\Delta \nu}} (RT)^{-\Delta \nu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (98)$$

Так как $K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}$, где $\Delta \nu = \sum \nu_i' - \sum \nu_i$, то:

$$K_p = \prod_i \left(\frac{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i'}}{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i}} \right) \cdot \frac{1}{N_A^{\Delta \nu}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (100)$$

С. Через приведенные энергии Гиббса
и молекулярные суммы по состояниям.

Из уравнения (90) имеем:
$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^o}{RT} = \frac{\Delta \Phi_T^o}{R} - \frac{\Delta E_0}{RT}. \quad (90a)$$

Так как $\Phi_{\text{внутр}}^o = R \ln Q_{\text{внутр}}$ и $\Phi_{\text{пост}}^o = R \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}}}{N_A} \right)$, то с учетом уравнения (90a)

получим:
$$\ln K_p = \ln \left\{ \prod_i \left(\frac{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i'}}{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i}} \right) \cdot \frac{1}{N_A^{\Delta \nu}} \right\} - \frac{\Delta E_0}{RT}, \quad (101)$$

откуда:
$$K_p = \prod_i \left(\frac{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i'}}{Q_{i, \text{общ}}^{\nu_i}} \right) \cdot \frac{1}{N_A^{\Delta \nu}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (100a)$$

Таким образом, исходя из данных по приведенным энергиям Гиббса, мы пришли к соотношению (100a), полученному ранее из данных по суммам состояниям частиц.

Как будет показано позже, вычисление отношений сумм по состояниям для разных степеней свободы значительно упрощает расчет констант равновесия реакций.

Так, для реакции диссоциации двухатомной молекулы на атомы,

$$A_2 = 2A, p = 1 \text{ атм имеем:}$$

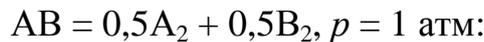
$$a). \left(\frac{Q_A^2}{Q_{A_2}}\right)_{эл} = \frac{Q_{A,эл}^2}{g_{0,A_2}}, \text{ поскольку для большинства молекул обычно } Q_{эл} = g_0.$$

$$b). \left(\frac{Q_A^2}{Q_{A_2}}\right)_{ном} \frac{1}{N_A} = \left(\frac{2\pi k}{N_A h^2}\right)^{3/2} \frac{R(=82)}{N_A p} T^{5/2} \left(\frac{M_A^2}{M_{A_2}}\right)^{3/2} = 2,49 \cdot 10^{-2} \left(\frac{M_A}{2}\right)^{3/2} T^{5/2}.$$

$$c). \left(\frac{Q_A^2}{Q_{A_2}}\right)_{вр} = \frac{1}{Q_{A_2,вр}} = \left(\frac{hc}{kT}\right) B_e \sigma = \frac{2,8776 B_e}{T}.$$

$$d). \left(\frac{Q_A^2}{Q_{A_2}}\right)_{кол} = \frac{1}{Q_{A_2,кол}} = [1 - \exp(-1,4388 \left(\frac{\omega_{кол}}{T}\right))].$$

2. Для реакции диссоциации молекулы АВ на молекулы А₂ и В₂,



$$a). \left(\frac{Q_{A_2}^{1/2} Q_{B_2}^{1/2}}{Q_{AB}}\right)_{эл} = \left(\frac{g_{0,A_2}^{1/2} g_{0,B_2}^{1/2}}{g_{0,AB}}\right)_{эл}.$$

$$b). \left(\frac{Q_{A_2}^{1/2} Q_{B_2}^{1/2}}{Q_{AB}}\right)_{ном} = \left(\frac{M_{A_2}^{1/2} M_{B_2}^{1/2}}{M_{AB}}\right)^{3/2}.$$

$$c). \left(\frac{Q_{A_2}^{1/2} Q_{B_2}^{1/2}}{Q_{AB}}\right)_{вр} = \frac{B_{e,AB}}{(B_{e,A_2} B_{e,B_2} \cdot 4)^{1/2}}.$$

$$d). \left(\frac{Q_{A_2}^{1/2} Q_{B_2}^{1/2}}{Q_{AB}}\right)_{кол} = \frac{[1 - \exp(-1,4388 \omega_{AB} / T)]}{\{[1 - \exp(-1,4388 \omega_{A_2} / T)][1 - \exp(-1,4388 \omega_{B_2} / T)]\}^{1/2}}.$$

3. Для реакций типа: АВ + 0,5 В₂ = АВ₂ или А₂ + 0,5 В₂ = А₂В при p = 1 атм, когда АВ₂ или А₂В – нелинейные молекулы, имеем:

$$a). \left(\frac{Q_{AB_2}}{Q_{AB} Q_{B_2}^{1/2}}\right)_{эл} = \frac{g_{0,AB_2}}{(g_{0,AB} \cdot g_{0,B_2}^{1/2})}.$$

$$b). \left(\frac{Q_{AB_2}}{Q_{AB} Q_{B_2}^{1/2}}\right)_{ном} = \left(\frac{M_{AB_2}}{M_{AB} M_{B_2}^{1/2}}\right)^{3/2} \frac{1}{T^{5/4}} \frac{1}{\left[\left(\frac{2\pi k}{N_A h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{R(=82)}{N_A}\right]^{1/2}} =$$

$$= \frac{1}{(2,49 \cdot 10^{-2})^{1/2} T^{5/4}} \left(\frac{M_{AB_2}}{M_{AB} M_{B_2}^{1/2}} \right)^{3/2} = \frac{6,377}{T^{5/4}} \left(\frac{M_{AB_2}}{M_{AB} M_{B_2}^{1/2}} \right)^{3/2}.$$

$$\text{c). } \left(\frac{Q_{AB_2}}{Q_{AB} Q_{B_2}^{1/2}} \right)_{gp} = \frac{\pi^{1/2} B_{e,AB} (B_{e,B_2} \cdot 2)^{1/2}}{(A \cdot B \cdot C)_{AB_2}^{1/2} \sigma_{AB_2}}.$$

$$\text{d). } \left(\frac{Q_{AB_2}}{Q_{AB} Q_{B_2}^{1/2}} \right)_{кол} = \frac{\left[1 - \exp\left(-1,4388 \frac{\omega_{AB}}{T}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-1,4388 \frac{\omega_{B_2}}{T}\right) \right]^{1/2}}{\prod_i^{3n-6} \left[1 - \left(1,4388 \frac{\omega_i}{T}\right) \right]_{AB_2}}.$$

Глава VII. §10. Задачи.

Задача 1. Вычислить константу равновесия реакции диссоциации хлора на атомы: $\text{Cl}_2 = 2 \text{Cl}$ при $T = 1000 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$ на основании следующих данных: а) молекула Cl_2 : статистический вес основного электронного состояния $g_0 = 1$, $B_e = 0,24415 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{кол} = 559,75 \text{ см}^{-1}$, $M_{\text{Cl}_2} = 70,906 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) атом Cl : статистические веса основного уровня ($\omega_{e,0} = 0$) и первого возбужденного электронного уровня ($\omega_{e,1} = 882,36 \text{ см}^{-1}$) равны, соответственно, $g_0 = 4$, $g_1 = 2$. Известно также, что $\Delta_r E_0 = 239,24 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: $K_{p,1000} = 1,58 \cdot 10^{-7} \cdot \text{атм}$.

Задача 2. Определить константу равновесия реакции диссоциации молекулы йода на атомы: $\text{I}_{2(g)} = 2 \text{I}_{(g)}$ при $T = 1000 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны следующие молекулярные постоянные атома и молекулы йода (T_i , $\omega_{кол}$ и B_e даны в см^{-1} , $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ см} \cdot \text{К}$, масса атома йода $M_I = 126,905 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$\Delta_r E_0 = 148,826 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Вещество	Состояние	$T_i, \text{см}^{-1}$	g_i	№№ состояний	$\omega_{кол}, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	σ
$\text{I}_{(g)}$	$2P_{3/2}$	0	4	0	—	—	—
$\text{I}_{(g)}$	$2P_{1/2}$	7603,15	2	1	—	—	—
$\text{I}_{2(g)}$	$X^1\Sigma_g^+$	0	1	0	214,548	0,0374	2

Ответ: $K_{p,1000} = 2,66 \cdot 10^{-3}$ атм.

Задача 3. Определить константу равновесия реакции:

$0,5\text{H}_2 + 0,5\text{Cl}_2 = \text{HCl}$ при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если частоты колебаний молекул H_2 , Cl_2 и HCl равны, соответственно: 4400,39; 559,75 и 2990,95 см^{-1} , их вращательные постоянные есть: 60,864; 0,24415 и 10,5934 см^{-1} , $\Delta_r E_0 = -91,981$ кДж·моль⁻¹. Молекулярные массы H_2 , Cl_2 и HCl равны: 2,016; 70,906 и 36,46 г·моль⁻¹. Электронные суммы по состояниям всех молекул принять равными единице.

Ответ: $K_{p,1000} = 1,86 \cdot 10^5$.

Задача 4. Определить константу равновесия реакции: $\text{NO} = 0,5\text{N}_2 + 0,5\text{O}_2$ при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если частоты колебаний молекул NO , N_2 , и O_2 равны, соответственно: 1904,405; 2358,027 и 1580,193 см^{-1} , их вращательные постоянные B_e есть: 1,70427; 1,9983 и 1,44562 см^{-1} , молекулярные массы равны: 30,006; 28,013 и 31,999 г·моль⁻¹, а электронные суммы равны: 4, 1 и 3, соответственно. Известно также, что $\Delta_r E_0 = -90,286$ кДж·моль⁻¹;

Ответ: $K_{p,1000} = 1,33 \cdot 10^4$.

Задача 5. Определить константу равновесия реакции: $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$ при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если $\Delta_r E_0 = -279,328$ кДж·моль⁻¹; частоты колебаний молекул CO и O_2 равны, соответственно: 2169,814 и 1580,193 см^{-1} , а молекулы CO_2 : 1333,536; 666,969(2) и 2350,574 см^{-1} . Вращательные постоянные B_e молекул CO , O_2 и CO_2 есть: 1,931; 1,44562 и 0,390 см^{-1} , электронные суммы по состояниям этих молекул (g_0), равны, соответственно: 1, 3 и 1, числа симметрии (σ) равны: 1, 2 и 2. Молекулярные массы CO , O_2 и CO_2 есть: 28,011; 31,999 и 44,010 г·моль⁻¹.

Ответ: $K_{p,1000} = 1,75 \cdot 10^{10}$ атм^{-1/2}.

Задача 6. Определить константу равновесия реакции: $\text{NO} + 0,5\text{O}_2 = \text{NO}_2$ при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если известно, что $\Delta_r E_0 = -53,761$ кДж·моль⁻¹;

частоты колебаний молекул NO и O₂ равны, соответственно: 1904,405 и 1580,193 см⁻¹, а молекулы NO₂ равны: 1319,95; 749,60 и 1616,05 см⁻¹. Вращательные постоянные молекул NO и O₂ (B_e) равны: 1,70427 и 1,44562 см⁻¹, а молекулы NO₂ (A, B и C) равны: 8,003; 0,434 и 0,410 см⁻¹. Электронные суммы по состояниям молекул NO, O₂ и NO₂ (g₀) равны, соответственно: 4, 3 и 2, числа симметрии (σ) есть: 1, 2 и 2. Молекулярные массы молекул равны: 30,006; 31,999 и 46,006 г·моль⁻¹, соответственно.

Ответ: $K_{p,1000} = 0,110 \text{ атм}^{-1/2}$.

Задача 7. Вычислить константу равновесия реакции $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известно, что $\Delta_r E_0 = -238,913 \text{ кДж/моль}$; частоты колебаний молекул H₂ и O₂ равны, соответственно, 4400,39 см⁻¹ и 1580,193 см⁻¹, а частоты колебаний молекулы H₂O равны: 3656,65 см⁻¹, 1594,78 см⁻¹ и 3755,79 см⁻¹. Вращательные постоянные (B_e) молекул H₂ и O₂ равны, соответственно, 60,864 см⁻¹ и 1,44562 см⁻¹, а вращательные постоянные молекулы H₂O (A, B, C) равны: 27,87 см⁻¹, 14,52 см⁻¹ и 9,28 см⁻¹. Электронные суммы по состояниям (g₀) молекул H₂, O₂ и H₂O равны соответственно: 1, 3 и 1, а числа симметрии всех молекул равны 2, а их молекулярные массы равны, соответственно: 2,016, 31,999 и 18,015 г·моль⁻¹.

Ответ: $K_p = 1,22 \cdot 10^{10} \text{ атм}^{-1/2}$.

Задача 8. Определить константу равновесия реакции: $\text{H}_2 + 0,5\text{S}_{2(g)} = \text{H}_2\text{S}$ при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известно, что $\Delta_r E_0 = -81,92 \text{ кДж/моль}^{-1}$, частоты колебаний молекул H₂ и S_{2(g)} равны, соответственно: 4400,39 и 725,668 см⁻¹, молекулы H₂S равны: 2614,56; 1182,68 и 2627,48 см⁻¹. Вращательные постоянные (B_e) молекул H₂ и S₂, равны, соответственно: 60,864 и 0,29541 см⁻¹, молекулы H₂S (A, B и C) равны: 10,3613; 9,0162 и 4,7314 см⁻¹. Электронные суммы по состояниям молекул H₂, S₂ и H₂S (g₀) равны, соответственно: 1, 3 и 1. Молекулярные массы этих молекул равны: 2,016; 64,128 и 34,080 г·моль⁻¹. Числа симметрии всех молекул равны 2.

Ответ: $K_{p,1000} = 1,12 \cdot 10^2 \text{ атм}^{-1/2}$.

**3-я рубежная контрольная работа по статистической
термодинамике.**

Вариант 1.

Задача 1. Вычислить вращательные составляющие: $Q_{вр}$, $\Phi_{вр}^0$, $(H_T^0 - E_0)_{вр}$, $S_{вр}^0$ и $C_{вр}$ 1 моля F_2 при 1500 К и 1 атм, учитывая, что $M_{F_2} = 38,0$ г·моль⁻¹, $B_e = 0,8902$ см⁻¹, $\sigma = 2$.

Задача 2. Рассчитать электронную сумму по состояниям и вероятности заселенностей основного и двух первых возбужденных состояний атомов кислорода при 1500 К на основании следующих данных:

№№ состояний	Состояния	g_i	T_i , см ⁻¹
0	3P ₂	5	0
1	3P ₁	3	158,265
2	3P ₀	1	226,977

Задача 3. Рассчитать константу равновесия K_p для реакции: $I_2 = 2I$ при $T = 1500$ К и $p = 1$ атм на основании следующих данных:

а) молекула $I_{2(e)}$: статистический вес основного электронного состояния $g_0 = 1$, $B_e = 0,0374$ см⁻¹, $\omega_{кол} = 214,548$ см⁻¹; $M_{I_2} = 253,81$ г·моль⁻¹;

б) атом $I_{(e)}$: $g_0 = 4$, $g_1 = 2$, $\omega_{e,1} = 7603,15$ см⁻¹. При расчетах учтите, что $\Delta_r E_0 = 148,826$ кДж·моль⁻¹ и $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

Вариант 2.

Задача 1. Вычислить Φ_T^0 , $(H_T^0 - E_0)$, S_T^0 и C_p 1 моля криптона при 1000 К и 1 атм, учитывая, что $g_0 = 1$, $M_{Kr} = 83,8$ г·моль⁻¹, а $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

Задача 2. Рассчитать электронную сумму по состояниям и вероятности заселенностей основного и двух первых возбужденных состояний атомов серы при 1000 К и 1 атм на основании следующих данных:

№№ состояний	Состояния	g_i	$T_i, \text{см}^{-1}$
0	$3P_2$	5	0
1	$3P_1$	3	396
2	$3P_0$	1	574

Задача 3. Рассчитать константу равновесия K_p для реакции: $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ при $T = 1500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ на основании следующих данных:

а) молекула Cl_2 : $g_0 = 1, B_e = 0,24415 \text{ см}^{-1}, \omega_{\text{кол}} = 559,75 \text{ см}^{-1}$;

$M_{\text{Cl}_2} = 70,906 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$;

б) атомы Cl : $g_0 = 4, g_1 = 2, \omega_{e,1} = 882,36 \text{ см}^{-1}$.

При расчетах учесть, что $\Delta_r E_0 = 239,24 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ см}\cdot\text{К}$.

Вариант 3.

Задача 1. Вычислить электронную составляющую энтальпии 1 моля атомов серы при $T = 1000 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известны энергии возбужденных электронных состояний: $\omega_{e,1} = 396,09$ и $\omega_{e,2} = 573,65 \text{ см}^{-1}$ и их статистические веса: 3 и 1. При расчетах учесть, что $g_0 = 5, M_S = 32,064 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ и

$\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ см}\cdot\text{К}$.

Задача 2. Вычислить энтропию 1 моля CO при $T = 298 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известно, что $g_0 = 1, B_e = 1,931 \text{ см}^{-1}, \omega_{\text{кол}} = 2170 \text{ см}^{-1}, M_{\text{CO}} = 28,01 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 3. Вычислить константу равновесия реакции K_p для реакции: $\text{NO} = 0,5\text{N}_2 + 0,5 \text{O}_2$ при $T = 1500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, если известно, что $\Delta_r E_0 = -90,286 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; частоты колебаний молекул NO, N_2 и O_2 равны, соответственно: 1904,41; 2358,03 и 1580,19 см^{-1} , вращательные постоянные B_e

равны: 1,70427; 1,9983 и 1,44562 см⁻¹, а молекулярные массы равны: 30,006; 28,013 и 31,999 г·моль⁻¹. Электронные суммы по состояниям (g_0) равны соответственно: 4, 1 и 3, числа симметрии равны: 1, 2 и 2.

Вариант 4.

Задача 1. Вычислить электронную составляющую приведенной энергии Гиббса ($\Phi_{эл}^0$) 1 моля атомов серы при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если статистические веса 0, 1 и 2-го уровней серы равны, соответственно, 5, 3 и 1, а энергии возбуждения этих уровней есть: 0; 396,08 и 573,65 см⁻¹. При расчетах учесть, что $M_S = 32,064$ г·моль⁻¹ и $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

Задача 2. Вычислить энтропию 1 моля неона при $T = 298$ К и $p = 10$ атм, если $M_{Ne} = 20,18$ г·моль⁻¹, а $g_0 = 1$.

Задача 3. Рассчитать константу равновесия K_p для реакции: $Cl_2 = 2Cl$ при $T = 2000$ К и $p = 1$ атм, если известны следующие данные:

а) молекула Cl_2 : $g_0 = 1$, $B_e = 0,24415$ см⁻¹, $\omega_{кол} = 559,75$ см⁻¹;

$M_{Cl_2} = 70,906$ г·моль⁻¹;

б) атомы Cl : $g_0 = 4$, $g_1 = 2$, $\omega_{e,1} = 882,36$ см⁻¹.

При расчетах учесть, что $\Delta_r E_0 = 239,24$ кДж·моль⁻¹ и $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

Вариант 5.

Задача 1. Рассчитать вращательные составляющие $\Phi_{вр}^0$, $(H^0_T - E_0)_{вр}$, $S^0_{вр}$ и $C_{вр}$ 1 моля Cl_2 при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если известно, что $g_0 = 1$, $B_e = 0,24415$ см⁻¹, $\omega_{кол} = 559,75$ см⁻¹; $M_{Cl_2} = 70,906$ г·моль⁻¹. При расчете учтите, что $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

Задача 2. Для газа, содержащего 10^4 атомов серы, рассчитать электронную сумму по состояниям и заселенность основного и двух

возбужденных состояний при $T = 2000$ К, если известны следующие данные:

№№ уровней	0	1	2
Энергия возбуждения, (ω_e , см^{-1})	0	396,800	573,600
Статистический вес	5	3	1

Задача 3. Вычислить константу равновесия K_p для реакции: $\text{I}_{2(g)} = 2\text{I}$ при $T = 2000$ К и $p = 1$ атм на основании следующих данных:

а) молекула I_2 : $g_0 = 1$, $B_e = 0,03740 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{кол}} = 214,55 \text{ см}^{-1}$;

$M_{\text{I}_2} = 253,81 \text{ г·моль}^{-1}$;

б) атомы I : $g_0 = 4$, $g_1 = 2$, $\omega_{e,1} = 7603,15 \text{ см}^{-1}$.

При расчетах учесть, что $\Delta_r E_0 = 148,826 \text{ кДж·моль}^{-1}$, а $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ см·К}$.

Вариант 6.

Задача 1. Вычислить заселенность электронных состояний атомов серы при $T = 1500$ К и $p = 1$ атм, если статистические веса 0, 1 и 2-го уровней равны, соответственно, 5; 3 и 1, а энергии возбуждения этих уровней есть: 0, 396,8 и $573,6 \text{ см}^{-1}$. При расчетах учесть, что $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ см·К}$.

Задача 2. Вычислить теплоемкость 1 моля CO , если известно, что $g_0 = 1$, $B_e = 1,931 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{кол}} = 2170 \text{ см}^{-1}$, $M_{\text{CO}} = 28,01 \text{ г·моль}^{-1}$.

Задача 3. Определить константу равновесия K_p для реакции: $\text{NO} = 0,5\text{N}_2 + 0,5 \text{O}_2$ при $T = 2000$ К и $p = 1$ атм, если известно, что электронные суммы по состояниям NO , N_2 и O_2 , равны, соответственно; 4, 3 и 1, их вращательные постоянные есть: 1,70427; 1,9983 и $1,44562 \text{ см}^{-1}$, частоты колебаний равны: 1904,41; 2358,03 и $1580,19 \text{ см}^{-1}$, а молекулярные массы равны: 30,006; 28,013 и $31,999 \text{ г·моль}^{-1}$.

При расчетах учесть, что $\Delta_r E_0 = -90,286 \text{ кДж·моль}^{-1}$, а $\frac{hc}{k} = 1,4388 \text{ см·К}$.

Вариант 7.

Задача 1. Вычислить функции Φ_T^0 , $(H_T^0 - E_0)$, S_T^0 и C_{sp} 1 моля ксенона при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если известно, что $g_0 = 1$, а $M_{Xe} = 131,3$ г·моль⁻¹.

Задача 2. Рассчитать электронную сумму по состояниям и вероятности нахождения атомов углерода в основном и двух первых возбужденных состояниях при $T = 1500$ К и $p = 1$ атм на основании следующих данных:

№№ состояний	0	1	2
Энергия возбуждения, (ω_e , см ⁻¹)	0	16,4	43,4
Статистический вес	1	3	5

Задача 3. Определить константу равновесия K_p для реакции: $Br_{2(e)} = 2Br$ при $T = 1500$ К и $p = 1$ атм на основании следующих данных:

а) молекула Br_2 : $g_0 = 1$, $B_e = 0,08211$ см⁻¹, $\omega_{кол} = 325,32$ см⁻¹;

$M_{Br_2} = 159,81$ г·моль⁻¹;

б) атомы Br: $g_0 = 4$, $g_1 = 2$, $\omega_{e,1} = 3685,24$ см⁻¹.

При расчетах учесть, что $\Delta_r E_0 = 190,14$ кДж·моль⁻¹, а $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

Вариант 8.

Задача 1. Вычислить электронную составляющую приведенной энергии Гиббса ($\Phi_{эл}^0$) 1 моля атомов кислорода при $T = 1000$ К и $p = 1$ атм, если статистические веса 0, 1 и 2-го уровней, соответственно, равны 5, 3 и 1, а энергии возбуждения этих уровней есть: 0; 158,3 и 226,98 см⁻¹. При расчетах учесть, что $M_O = 15,999$ г·моль⁻¹, а $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

Задача 2. Вычислить энтропию NO при $T = 298$ К и $p = 1$ атм, если известно, что $g_0 = 4$, $B_e = 1,7043$ см⁻¹, $\omega_{кол} = 1904,4$ см⁻¹; $M_{NO} = 30,006$ г·моль⁻¹.

Задача 3. Определить константу равновесия K_p для реакции: $F_{2(g)} = 2F$ при $T = 1500$ К и $p = 1$ атм на основании следующих данных:

а) молекула F_2 : $g_0 = 1$, $B_e = 0,8902$ см⁻¹, $\omega_{кол} = 917,55$ см⁻¹;

$M_{F_2} = 38,0$ г·моль⁻¹;

б) атомы F: $g_0 = 4$, $g_1 = 2$, $\omega_{e,1} = 404,1$ см⁻¹.

При расчетах учесть, что $\Delta_r E_0 = 154,55$ кДж·моль⁻¹, а $\frac{hc}{k} = 1,4388$ см·К.

ЛИТЕРАТУРА

- О.М.Полторак.* Термодинамика в физической химии. М.,1991.
- Н.А.Смирнова.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М.,1982.
- И.А.Семиохин.* Физическая химия М., 2001.
- М.Х.Карпетьянц.* Примеры и задачи по химической термодинамике. М., 1974.
- В.И.Шехобалова, И.А.Семиохин.* Методическая разработка семинарских занятий по термодинамике. Часть II. Второй закон термодинамики. М.,1984.
- И.А.Васильева, С.Н.Ткаченко и др.* Задачи по химической термодинамике. Методическая разработка для проведения семинарских занятий и контрольных работ. М., 1993.
- Е.В.Киселева, Г.С.Каретников, И.В.Кудряшов.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., 1983.
- А.С.Казанская, В.А.Скобло.* Расчеты химических равновесий. М., 1974.
- В.П.Вендилло, Е.М.Кузнецова, Т.Н.Резухина, И.А.Семиохин, Ю.В.Филиппов.* Задачи по физической химии. М., 1976.
- В.В.Коробов, А.В.Фрост.* Свободные энергии органических соединений. М., 1950.

Справочники

- В.П.Глушко, Л.В.Гурвич и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., т.т. I – III, 1978 – 1981.
- D.R.Stull, H.Prophet.* JANAF. Thermochemical Tables. Second Edition, NRSDS – NBS 37. Washington. 1971.
- Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке.* Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
- А.В.Равдель, А.М.Пономарева.* Краткий справочник физико – химических величин. Л., 1983.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	1
Глава VI. Учение о химическом равновесии	3
§ 1. Константы равновесия и их расчет	3
§ 2. Расчет равновесных выходов.	4
а). Через мольные доли	4
б). Через степени превращения	5
с). Влияние состава исходной смеси на выход продуктов	5
д). Влияние инертных добавок на выход продуктов	6
Задачи.	6
§ 3. Влияние температуры на химическое равновесие.	9
а). Расчет ΔG_T по уравнению Гиббса – Гельмгольца	9
б). Расчет ΔG_T по третьему закону термодинамики	10
с). Метод расчета Тёмкина – Шварцмана	10
д). Точный расчет ΔG_T	11
Задачи.	11
§ 4. Расчет сложных равновесий.	15
Задачи.	18
Вторая рубежная контрольная работа по фазовым и химическим равновесиям	21
Глава VII. Статистическая термодинамика.	30
§ 1. Микроканонический ансамбль Гиббса.	30
§ 2. Канонический ансамбль Гиббса.	31
§ 3. Идеальный одноатомный газ.	32
§ 4. Термодинамические функции одного моля идеального газа.	33
§ 5. Поступательные составляющие термодинамических функций.	34
§ 6. Электронные составляющие термодинамических функций.	35
Задачи.	36
§ 7. Энергетические уровни и молекулярные суммы по состояниям для различных степеней свободы молекул.	41

а). Поступательная сумма по состояниям	41
б). Вращательная сумма по состояниям	42
с). Колебательная сумма по состояниям	42
д). Электронная сумма по состояниям молекул	42
§ 8. Идеальный двухатомный газ. Составляющие термодинамических функций.	42
А. Вращательные составляющие.	42
В. Колебательные составляющие.	43
Задачи.	44
§ 9. Многоатомные нелинейные молекулы.	
Составляющие термодинамических функций.	47
А. Вращательные составляющие.	47
В. Колебательные составляющие.	48
Домашние задания к гл. VII, § 9.	48
Таблица молекулярных постоянных трехатомных молекул	49
Ответы к домашним заданиям	50
§ 10. Расчет констант равновесия газовых реакций.	51
А. С помощью приведенных энергий Гиббса.	51
В. С использованием молекулярных сумм по состояниям.	51
С. Через приведенные энергии Гиббса и молекулярные суммы по состояниям	52
Задачи.	54
Третья рубежная контрольная работа по статистической термодинамике	57
Литература	63
Справочники	63