

## Термодинамика индивидуального вещества

### Понятия

Абсолютное значение энтропии

Стандартное состояние вещества

Фазовое состояние

Стандартное состояние реального газа

Фугитивность (летучесть),  $f$

Приведенная энергия Гиббса,  $\Phi = -(G - H_0)/T$ ,  $\Phi' = -(G - H_{298})/T$

### Уравнения

Третий закон термодинамики

Связь фугитивности с давлением,  $\ln f = \ln p + \int_0^p (V_m/RT - 1/p) dp$

Расчет энергии Гиббса,  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r H_0 - T\Delta_r \Phi = \Delta_r H_{298} - T\Delta_r \Phi'$

Уравнения Гиббса-Гельмгольца

### Проблемы

#### Расчет изменения энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и приведенной энергии Гиббса в зависимости от температуры при постоянном давлении.

1. 1 моль газа, подчиняющийся уравнению состояния  $pV/RT = 1 - bp/T$ , где  $b = 1$  К/атм, нагревается на 100 К от 25°C при постоянном давлении.  $C_p = 38.3$  Дж/моль/К,  $S = 100$  Дж/моль/К. Найти  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ . (3.0 кДж, 11.1 Дж/К, 3.8, -11.4, -10.6 кДж)

Подсказка.  $(\partial H/\partial T)_p = C_p$ ,  $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$ ,  $H = U + pV$ ,  $A = U - TS$ ,  $G = U - TS + pV$ , Будьте внимательны при использовании последних соотношений,  $T \neq \text{const}$ .

#### Расчет изменения энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и приведенной энергии Гиббса в зависимости от давления при постоянной температуре.

2. 1 моль газа подчиняется уравнению состояния  $pV/RT = 1 - b/(VT)$ , где  $b = 1$  лК. Найти  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$  при изотермическом расширении 1 моля газа от 10 л до 20 л при 25 С. Как зависит  $C_V$  этого газа от объема? (0.42 Дж, 5.76 Дж/К, 0.84 Дж, -1700 Дж, -1699 Дж)

Подсказка.  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ ,  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ ,  $H = U + pV$ ,  $A = U - TS$ ,  $G = U - TS + pV$ ,

3. Изотермический коэффициент сжатия воды равен  $4.6 \cdot 10^{-5}$  атм<sup>-1</sup> при 25°C. Каково изменение мольной энергии Гиббса при изменении давления на 100 атм и на 10000 атм? Какая ошибка вводится при предположении, что вода несжимаема? Плотность воды составляет 0.997 г/см<sup>3</sup>. (182.6 Дж/моль, 14.09 кДж/моль)

Подсказка.  $(\partial G/\partial V)_T = V$ .

4. Давление над 1 молем меди при температуре 25°C увеличили от 1 до 1000 атм. Найти  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  в этом процессе. Медь приближенно считать несжимаемой, плотность меди 8.96 г/см<sup>3</sup>,  $\alpha_V = 5.01 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>. (703 Дж, -0.036 Дж/К, 714 Дж)

Подсказка. См. производные в задачах 3 и 4.

5. Газ подчиняется вириальному уравнению состояния  $pV_m = RT\{1 + B'(T)p + C'(T)p^2\}$ . Найдите выражение для фугитивности этого газа. На основе полученного выражения определите фугитивность газа при давлениях 1 атм и 100 атм при 0 С. Считать, что  $B' = -9.3 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$ ,  $C' = 2.4 \cdot 10^{-16} \text{ Па}^{-2}$ .

Подсказка. Непосредственное использование уравнение для фугитивности.

### Использование термодинамических справочных данных

6. При использовании справочника "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  реакции  $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  при 700 К. Вначале используйте более привычное соотношение  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ . Затем проведите расчет с использованием приведенной энергии Гиббса  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H_0^\circ - T\Delta_r \Phi^\circ$ . Сравните эти два способа.

### Самостоятельная работа

Для некоторого вещества экспериментально были определены следующие величины: энтальпия образования при 0 К,  $\Delta_f H_0^\circ$ ; энтропия при 298.15 К,  $S_{298}^\circ$ ; изменение энтальпии при нагревании от 0 до 298.15 К,  $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ . Также было установлено, что в интервале температур 298 - 1000 К теплоемкость данного вещества задается уравнением  $C_p = a + bT$ . Получите выражения для приведенной энергии Гиббса в интервале температур 298.15 - 1000. Возьмите численные величины из Таблицы, и введите полученные коэффициенты в программу СНЕТ (Режим ввода данных для новых веществ, F6). Проверьте себя путем расчета термодинамических свойств данного вещества в программе СНЕТ.

Обратите внимание, что  $\Phi^\circ$  в программе СНЕТ записана как функция от  $T/10000$ . Соответственно, вам надо сделать замену переменных. Также для ввода информации о веществе надо ввести его химическую формулу. По правилам программы, она состоит только из химических элементов, например, TeST.

Таблицы. Варианты заданий.

Вариант	$\Delta_f H_0^\circ$ кДж/моль	$S_{298}^\circ$ Дж/(моль К)	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$ кДж/моль	a	b
1	-350	100	10	20	0.0035
2	-300	110	11	22	0.0036
3	-250	120	12	24	0.0037
4	-200	130	13	26	0.0038
5	-150	140	14	28	0.0039
6	-50	150	15	30	0.0040
7	50	160	16	32	0.0041
8	100	170	17	34	0.0042
9	150	180	18	36	0.0043
10	200	190	19	38	0.0044
11	250	200	20	40	0.0045
12	300	210	21	42	0.0046