

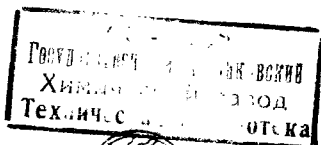
М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

541  
А'20

# ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

*Допущено Министерством высшего образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для химических вузов и факультетов*

4  
0  
5  
1



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА

1950

ЛЕНИНГРАД

Книга представляет собой учебное пособие к курсу химической термодинамики.

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

В сборнике широко использованы приближенные вычисления, графические методы расчета и различные эмпирические и полуэмпирические зависимости.

Книга предназначена для студентов химико-технологических институтов и химических факультетов других вузов.

### К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу:  
Москва, 12, Новая площадь, д. 10, Госхимиздат.*

Редактор Г. Е. Лурье. Техн. редакторы О. В. Золышкина и М. С. Лурье

Подписано к печати 15/X 1950 г. Т. 8139. Бумага  $60 \times 92 \frac{1}{10} = 10 \frac{1}{3}$  бум. листов —  $20 \frac{1}{4}$  печ. листов.  
Уч.-издат. листов 23,7. Печ. знаков в 1 листе 46 202. Тираж 7000 экз. Заказ № 1817.  
Цена 11 р. 70 к.

4-я типография им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.  
Ленинград, Измайловский пр., 29.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                   |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Предисловие . . . . .                                                                             | 5          |
| Основные источники экспериментальных и табличных данных . . .                                     | 6          |
| Список важнейших обозначений . . . . .                                                            | 7          |
| <b>Глава I. Первое начало термодинамики . . . . .</b>                                             | <b>9</b>   |
| <b>Глава II. Тепловые эффекты, теплоемкость и теплосодержание . . .</b>                           | <b>18</b>  |
| 1. Закон Гесса . . . . .                                                                          | 18         |
| 2. Термохимические закономерности . . . . .                                                       | 26         |
| 3. Теплоемкость и теплосодержание . . . . .                                                       | 32         |
| 4. Теоретическая температура горения . . . . .                                                    | 47         |
| 5. Влияние температуры на тепловой эффект реакции . . . . .                                       | 54         |
| <b>Глава III. Второе начало термодинамики . . . . .</b>                                           | <b>63</b>  |
| 1. Энтропия . . . . .                                                                             | 63         |
| 2. Термодинамические потенциалы . . . . .                                                         | 81         |
| <b>Глава IV. Реальные газы . . . . .</b>                                                          | <b>89</b>  |
| 1. Соотношения давление — объем — температура — состав . . .                                      | 89         |
| 2. Летучесть . . . . .                                                                            | 104        |
| 3. Теплоемкость . . . . .                                                                         | 111        |
| 4. Теплосодержание . . . . .                                                                      | 116        |
| 5. Дроссель-эффект . . . . .                                                                      | 121        |
| <b>Глава V. Однокомпонентные гетерогенные системы . . . . .</b>                                   | <b>127</b> |
| 1. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса . . . . .                                                       | 127        |
| 2. Методы сравнительного расчета температурной зависимости<br>давления насыщенного пара . . . . . | 142        |
| 3. Критические параметры . . . . .                                                                | 148        |
| 4. Теплоемкость сосуществующих фаз и теплоты фазовых пре-<br>вращений . . . . .                   | 153        |
| <b>Глава VI. Обобщенные методы расчета . . . . .</b>                                              | <b>162</b> |
| 1. Газы . . . . .                                                                                 | 162        |
| 2. Равновесие жидкость — пар . . . . .                                                            | 177        |
| <b>Глава VII. Растворимость . . . . .</b>                                                         | <b>181</b> |
| 1. Влияние температуры . . . . .                                                                  | 181        |
| 2. Влияние давления . . . . .                                                                     | 196        |
| 3. Взаимная растворимость жидкостей . . . . .                                                     | 207        |

|                                                                                                                                                       |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Глава VIII. Давление пара растворов . . . . .</b>                                                                                                  | <b>216</b> |
| 1. Неограниченно смешивающиеся жидкости . . . . .                                                                                                     | 216        |
| 2. Ограниченно смешивающиеся и несмешивающиеся жидкости . . . . .                                                                                     | 227        |
| <b>Глава IX. Константа равновесия и изменение стандартного изобарного потенциала . . . . .</b>                                                        | <b>236</b> |
| 1. Расчет $K$ и $\Delta Z^0$ по равновесным данным . . . . .                                                                                          | 236        |
| 2. Расчет $K$ и $\Delta Z^0$ по термическим данным (с помощью стандартных энтропий) . . . . .                                                         | 262        |
| <b>Глава X. Расчет выходов . . . . .</b>                                                                                                              | <b>275</b> |
| 1. Равновесное превращение . . . . .                                                                                                                  | 275        |
| 2. Влияние различных факторов на степень полноты реакции . . . . .                                                                                    | 283        |
| 3. Расчет равновесия сложных процессов . . . . .                                                                                                      | 292        |
| <b>Ответы на задачи . . . . .</b>                                                                                                                     | <b>301</b> |
| <b>Приложения</b>                                                                                                                                     |            |
| I. Атомные веса некоторых элементов (1949 г.) . . . . .                                                                                               | 317        |
| II. Поправки для приближенного расчета стандартных теплот образования, теплоемкостей и энтропий (в идеализированном газообразном состоянии) . . . . . | 318        |
| III. Термодинамические величины для одномерного гармонического осциллятора . . . . .                                                                  | 321        |
| V. Четырехзначные логарифмы . . . . .                                                                                                                 | 322        |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

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

Отсутствие достаточно полного задачника по курсу химической термодинамики побудило автора составить настоящее пособие, которое, как он надеется, окажется полезным для студентов и преподавателей.

За все критические замечания и указания на недостатки книги автор будет весьма признателен читателям.

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТАБЛИЧНЫХ ДАННЫХ \*

- [В] ... А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949.
- [Вук] ... М. П. В у к а л о в и ч. Термодинамические свойства водяного пара, Госэнергоиздат, 1946.
- [ГК] ... Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, ОНТИ, 1933—1934, вып. 1—3.
- [К] ... В. Я. Курбатов, Свойства и строение жидкостей, Известия Технологического Института, 1, 1, Л., 1927.
- [Кар] ... М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949.
- [С] ... Д. Р. Ст э л л, Давление пара различных веществ, Иноиздат, 1949.
- [ТК] ... Термические константы неорганических веществ. Составители: Э. В. Брицке, А. Ф. Калустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамоковский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Издательство АН СССР, 1949.
- [ТЭС] ... Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, I—X, 1927—1933.
- [ФХК] ... Физико-химические свойства индивидуальных углеводов, под редакцией М. Д. Тиличьева, Гостоптехиздат, вып. I и II, 1945—1947.

### Журналы

- [ЖОХ] ... Журнал общей химии.
- [ЖПХ] ... Журнал прикладной химии.
- [ЖРФХО] ... Журнал Русского физико-химического общества, часть химическая.
- [ЖФХ] ... Журнал физической химии.
- [ЖХП] ... Журнал химической промышленности (с 1944 года „Химическая промышленность“).

---

\* В квадратных скобках указаны принятые в тексте условные сокращения литературных источников. В примерах после названия книги указывается том (если имеется несколько томов) и страница; в условии задач номера страниц опущены. После наименования журнала посылку указывается том (или номер), страница и год.

## СПИСОК ВАЖНЕЙШИХ ОБОЗНАЧЕНИЙ \*

(единицы измерения экстенсивных свойств отнесены к одному грам-  
молю; обозначение последнего в знаменателе опущено)

$A$  — работа (*кал*)

$C$  ( $C_P$ ,  $C_V$ ,  $\bar{C}_P$ ,  $C_{\text{равн.}}^{\text{г}}$ ,  $C_{\text{равн.}}^{\text{м}}$ ) — теплоемкость (*кал/град*)

$F$  — свободная энергия,  $-\Delta F$  — максимальная работа (*кал*)

$f$  — летучесть (*атм*)

$H$  — теплосодержание,  $\Delta H$  — изобарный тепловой эффект (*кал*) \*\*

$K$  — константы равновесия, распределения

$N_i$  — молярная доля  $i$ -того компонента

$P$  — давление (*атм*)

$Q$  — теплота (*кал*)

$S$  — энтропия (*кал/град*)

$T$  — абсолютная температура ( $^{\circ}\text{K}$ )

$t$  — температура ( $^{\circ}\text{C}$ )

$U$  — внутренняя энергия,  $\Delta U$  — изохорный тепловой эффект (*кал*)

$V$  — объем (*мл*)

$Z$  — изобарный потенциал,  $-\Delta Z$  — максимально-полезная ра-  
бота (*кал*)

$\Delta$  — конечное изменение свойства (положительная величина озна-  
чает увеличение)

$\rho$  — плотность (*моль/мл*)

$\mu$  — дифференциальный дроссель-эффект (*град/атм*)

$\pi$  — отношение давления к критическому давлению (приведенное  
давление)

$\tau$  — отношение абсолютной температуры к абсолютной критической  
температуре (приведенная температура)

Верхние индексы (как правило, относятся к фазе):

0 — свойство чистого вещества или свойство вещества в стандарт-  
ном состоянии

---

\* Единицы измерения в тексте опущены и указываются лишь в тех  
случаях, когда они не совпадают с принятыми; если же численному значе-  
нию данной величины не предшествует буквенное обозначение, то единицы  
измерения указываются.

\*\* В разделах 1 и 2 главы II приняты килограммкалории (*кал*).

- \* — свойство вещества, когда система находится в идеализированном состоянии, отвечающем бесконечно-малому давлению
- г — относится к газообразному (или парообразному) состоянию
- ж — относится к жидкому состоянию
- т — относится к твердому состоянию

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

- $i$  — свойство  $i$ -того компонента системы
- 0 — свойство системы при  $T = 0$
- 1 и 2 — свойства растворителя и растворенного вещества; свойства системы в начальном и конечном состояниях
- равн. — равновесная фаза
- н. т. к. — нормальная точка кипения
- кр. — относится к критическому состоянию

Смешанные индексы

$G_K^\Phi$  — свойство  $G$  компонента  $K$  в фазе  $\Phi$ .

---

\* Величина температуры указывается с точностью до градуса (то же относится к пределам интегрирования).



## ГЛАВА I

### ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало вытекает из закона М. В. Ломоносова и является принципом сохранения и превращения энергии в применении к процессам, сопровождающимся выделением, поглощением или преобразованием теплоты.

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

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

где  $dU$  — изменение внутренней энергии;

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

Введя функцию  $H$  (теплосодержание), определяемую уравнением

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

получим

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

Для конечного кругового процесса

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

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

#### Примеры

1. Показать, что для конечного изменения состояния 1 моля\* идеального газа, энергия которого зависит только от температуры, а связь между давлением, объемом и температурой выражается уравнением Менделеева-Клапейрона\*\*

$$PV = RT,$$

уравнение (I,1) примет вид

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

---

\* Везде грамм-моль.

\*\* Уравнение  $PV = RT$  известно под названием уравнения Клапейрона. Однако, как недавно установил В. А. Киреев, Клапейрон ввел уравнение для общего количества газа, содержащее поэтому индивидуальные постоянные, зависящие от количества и вида газа, а уравнение  $PV = RT$ , относящееся к одному молю, вывел Д. И. Менделеев в 1874 г.

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

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

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

$$P = \frac{RT}{V},$$

получим

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

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

- 1) изотермическом расширении до объема в 200 л;
- 2) изохорном сжатии до  $P = 1,5$ ;
- 3) изобарном расширении до двукратного объема.

Принять  $C_P = 6,960$  [Кар, 513] и  $C_P - C_V = R$ .

Решение. 1) Для изотермического процесса указанное уравнение примет вид

$$Q = nR T \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где  $n$  — число молей азота.

$V_1$  определяется по уравнению Менделеева-Клапейрона

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{100 \cdot 82,06 \cdot 273,2}{28,02} = 80,01.$$

Следовательно

$$Q = \frac{100}{28,02} \cdot 1,987 \cdot 273,2 \cdot 2,303 \lg \frac{200}{80,01} = 1775,$$

$$\Delta U = 0, \quad A = 1775.$$

2) Для изохорного процесса

$$\delta Q = C_V dT.$$

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

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

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

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

то

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

Следовательно

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

$$\Delta U = 2\,424, \quad A = 0.$$

3) Для изобарного процесса

$$\delta Q = C_P dT.$$

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

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

Температуру после расширения определяем по уравнению Менделеева-Клапейрона. Так как при  $P = \text{const}$

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

то

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

Следовательно

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

$$A = nP(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) =$$

$$= \frac{100}{28,02} \cdot 1,987 (546,4 - 273,2) = 1\,937.$$

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

3. В сосуде емкостью 1 л находится насыщенный водяной пар при давлении 30 кг/см<sup>2</sup>. Какое количество теплоты следует отвести, чтобы добиться конденсации половины пара, содержащегося в сосуде? Для расчета воспользоваться таблицами Вукаловича [Вук]; объемом жидкости пренебречь.

Решение. По таблицам Вукаловича находим удельный объем сухого насыщенного пара при  $P = 30$  кг/см<sup>2</sup> [Вук, 24]:

$$V = 0,06802 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Следовательно, в сосуде находится

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

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

$$0,50 \cdot 0,0147 = 0,00735 \text{ кг пара},$$

причем его удельный объем равен

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

Этому удельному объему отвечает давление насыщенного пара, равное

$$14,8 \text{ кг/см}^2 \text{ [Вук, 24 (найденно интерполяцией)]}.$$

Так как конденсация протекает изохорно, то отведенная теплота будет равна убыли внутренней энергии. В соответствии с уравнением (I, 2) и с тем, что 1 ккал эквивалентна 426,9 кгм, находим

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

Так как

$$U_2 = U^{\text{ж}} + 0,50 \Delta U_{\text{пар}},$$

то, считая

$$U^{\text{ж}} \approx H^{\text{ж}},$$

получим:

$$U_2 = H^{\text{ж}} + 0,50 (U^{\text{г}} - U^{\text{ж}}) = 199,9 + 0,50 (621,9 - 199,9) = 410,9 \text{ ккал/кг};$$

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

Следовательно, необходимо отвести

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

4. Какое количество теплоты надо отвести в процессе сжатия 1 кг водяного пара от  $P_1 = 10 \text{ кг/см}^2$  до  $P_2 = 50 \text{ кг/см}^2$ , чтобы обеспечить изотермичность процесса, если  $t = 350$ ? Расчет произвести с помощью таблиц Вукаловича [Вук].

Решение. В соответствии с уравнением (I, 3)

$$Q = \Delta H - \int_{P=10}^{P=50} V dP.$$

Необходимые данные находим по таблицам Вукаловича [Вук, 46, 51, 53, 56, 58]:

|                                 |        |        |         |         |         |
|---------------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| $P, \text{ кг/см}^2$            | 10     | 20     | 30      | 40      | 50      |
| $V, \text{ м}^3/\text{кг}$      | 0,2879 | 0,1412 | 0,09239 | 0,06782 | 0,05310 |
| $H^{\text{г}}, \text{ ккал/кг}$ | 753,6  |        |         |         | 732,0   |

Поэтому

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

Интеграл определяем графически (рис. 1), как площадь, ограниченную кривой  $V = \varphi(P)$ , вертикалями  $P_1 = 10$  и  $P_2 = 50$  кг/см<sup>2</sup> и осью абсцисс. Принимая во внимание масштаб чертежа, находим, что

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

Поэтому

$$\begin{aligned} Q &= -21,6 - 105,4 = \\ &= -127 \text{ ккал/кг.} \end{aligned}$$

5. Первое начало термодинамики можно записать следующим образом:

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

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

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

Решение. Всего может быть три уравнения:

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

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

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

где  $X_P$  и  $Y_V$  — изобарная и изохорная теплоемкости;

$X_T$  и  $Y_T$  — „скрытые теплоты“ изотермического расширения и сжатия.

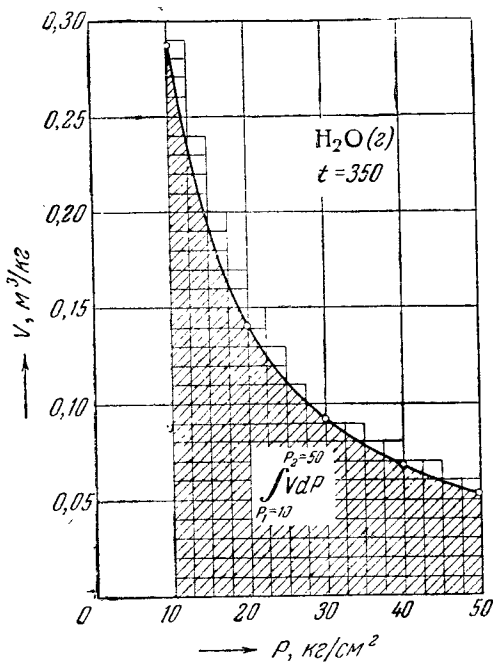


Рис. 1.

\* 1 ккал эквивалентна 41,293 мл·атм.

Коэффициент

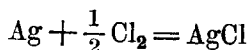
$$X_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V,$$

характеризующий расход теплоты на изохорное изменение давления, и коэффициент

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

характеризующий расход теплоты при изобарном расширении, специального названия не получили.

6. Если бы реакция



протекала при  $P = 1$  и  $t = 25$ , то выделялось бы 30 250 кал теплоты [Кар, 514]. Если же она проводится в гальваническом элементе, то при  $P, T = \text{const}$  химическая энергия переходит в электрическую и совершается работа

$$A' = 26\,210.$$

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

Решение. В первом случае

$$Q = -30\,250,$$

и в соответствии с уравнением (I, 2)

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

или

$$\Delta U = -30\,250 - \frac{\left( -0,5 \frac{22\,414 \cdot 298,2}{273,2} \right)}{41,293} = -30\,250 + 296 = -29\,954.$$

Во втором случае, в соответствии с изобарностью процесса, уравнение (I, 3) принимает вид

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

или

$$Q = \Delta H + A' = -30\,250 + 26\,210 = -4\,040;$$

тогда по уравнению (I, 1)

$$\Delta U = -4\,040 - (-296) - 26\,210 = -29\,954.$$

### Задачи

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

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

а работа  $A$  может быть вычислена по уравнениям:

$$\begin{aligned} & C_V (T_1 - T_2); \\ & \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{k - 1}; \\ & \frac{P_1 V_1}{k - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right]; \\ & \frac{P_1 V_1}{k - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]; \\ & \frac{P_1 V_1}{k - 1} \left( 1 - \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \right); \\ & \frac{R}{k - 1} (T_1 - T_2); \end{aligned}$$

в этих уравнениях

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

При выводе считать

$$C_P - C_V = R.$$

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

2) Насколько изменится работа, если в качестве объекта сжатия взять аргон?

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

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

4. 1) Показать, что для газа, подчиняющегося уравнению состояния Ван-дер-Ваальса

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

работа вычисляется по уравнению

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

2) Какую теплоту необходимо отвести при сжатии 1 моля метана от  $P_1 = 1$  до  $P_2 = 400$  для того, чтобы обеспечить изотермичность процесса ( $t = 0$ )? При расчете воспользоваться уравнением состояния (указанным в пункте 1), в котором  $a = 2,264 \cdot 10^6$ ;  $b = 42,78$  [Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, Иноиздат, 1950, стр. 750.] Объем газа до сжатия найти по уравнению Менделеева-Клапейрона, объем после сжатия — по уравнению Ван-дер-Ваальса.

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

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

6. На основании изучения сжимаемости аммиака были получены следующие данные:

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

[Я. С. Казарновский, Acta physicoch. URSS, **12**, 513 (1940)].

1) Вычислить работу, затрачиваемую на изотермическое сжатие 1 моля аммиака при  $t = 275$  и  $P = 125,4$  до  $P_2 = 380,0$ .

2) Можно ли считать аммиак в указанных условиях идеальным газом, если ошибку данных по сжимаемости, положенных в основу расчета, автор работы оценивает в  $0,5\%$ ?

7. Найти с помощью таблиц Вукаловича молярную внутреннюю энергию перегретого водяного пара при  $P = 50$  кг/см<sup>2</sup> и  $t = 300$ .

8. Минимальная работа разделения смеси идеальных газов равна

$$A_{\text{мин.}} = -PV \left( \frac{P_1}{P} \ln \frac{P}{P_1} + \frac{P_2}{P} \ln \frac{P}{P_2} + \dots \right),$$

где  $P_1, P_2, \dots$  — парциальные давления компонентов смеси;

$V$  — общий объем смеси;

$P$  — давление смеси.

Найти минимальную работу, необходимую для разделения  $100$  м<sup>3</sup> воздуха при нормальных условиях, считая, что он состоит из  $20,9\%$   $O_2$  и  $79,1\%$   $N_2$ .

Результат расчета выразить в кгм/м<sup>3</sup>, квт-ч/м<sup>3</sup>, лс-ч/м<sup>3</sup> и в квт-ч/м<sup>3</sup>  $O_2$ .

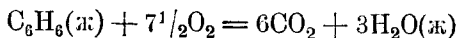
9. В резервуаре при  $t = 25$  находится неизвестный газ; предполагается, что это азот или аргон. При внезапном расширении  $5$  л этого газа до объема  $6$  л его температура падает примерно на  $15^\circ$ . С помощью уравнения, выведенного при решении примера 1, ре-



нить, можно ли на основании этих данных судить о содержимом резервуара.

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

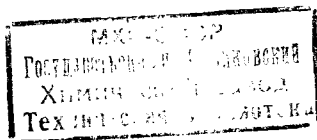
11. Теплота сгорания жидкого бензола



при  $P = 1$  равна  $782,0 \pm 1,0$  ккал/моль [ФХБ, 1].

1) Найти тепловой эффект этого процесса при постоянном объеме, считая, что продукты горения подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона; объемом бензола пренебречь.

2) Можно ли было бы в данном случае не принимать во внимание разницу между  $Q_p$  и  $Q_v$ ?



## ГЛАВА II

# ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ

### 1. ЗАКОН ГЕССА

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

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

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

В частности, из закона Гесса следует, что: 1) тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ \*\*; 2) тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции (в обоих случаях с учетом стехиометрических коэффициентов).

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

---

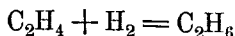
\* Закон Гесса вытекает из первого начала термодинамики, так как независимость  $Q_V = \Delta U$  и  $Q_P = \Delta H$  от пути процесса непосредственно следует из уравнений (I,1) и (I,3) при  $\delta A' = 0$ .

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

В данном и следующем разделах все тепловые эффекты выражены в *ккал/моль*, и предполагается, за теми единичными исключениями, когда будет указываться температура, что речь идет о  $\Delta H_{29^\circ}$ .

### Примеры

1. Найти теплоту гидрирования этилена:



при  $T = 400$ , если при указанной температуре теплоты образования этилена и этана равны соответственно 11,766 и  $-21,419$  *ккал/моль* [В, 427, 424].

Результат расчета сравнить с непосредственно измеренной при  $t = 82$  величиной  $\Delta H = -32,824$  [ФХК, 1, 181] и с величиной  $\Delta H = -33,24$ , найденной на основании изучения равновесия.

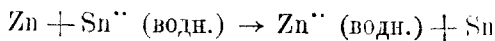
Решение. В соответствии с первым следствием закона Гесса

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

что отличается от указанных величин соответственно на 0,361 *ккал* (1,1%) и 0,06 *ккал* (0,2%).

2. Найти  $\Delta H$  в процессе взаимодействия  $\text{Zn}$  с ионами  $\text{Sn}^{++}$ , если теплоты образования ионов цинка и олова соответственно равны  $-36,3$  и  $-2,4$  *ккал/моль* [Кар, 523].

Решение. Для реакции



$$\Delta H = (-36,3) - (-2,4) = -33,9.$$

3. Найти теплоту образования жидкого  $n$ -гептана из простых веществ, если теплота его сгорания равна 1150,77 [В. Ф. Лугинин, *Сопр. rend.*, 93, 274 (1881)], а теплоты сгорания углерода и водорода соответственно равны  $-94,052$  и  $-68,317$  *ккал/моль* [В, 423].

Результат расчета сравнить с величиной  $\Delta H = -53,987$  [ФХК, 1, 171].

Решение. В соответствии со вторым следствием из закона Гесса

$$\Delta H = 7(\Delta H_{\text{гор.}})_{\text{C}} + 8(\Delta H_{\text{гор.}})_{\text{H}_2} - (\Delta H_{\text{гор.}})_{\text{C}_7\text{H}_{16}}.$$

\* В тех случаях, когда стандартные тепловые эффекты отнесены к  $t = 18$  [ТК], они применяются наряду с тепловыми эффектами, отнесенными к  $t = 25$ , так как разница в  $7^\circ$  за единичными исключениями практического значения не имеет.

Подставляя в найденное соотношение приведенные в условии величины, получаем

$$\Delta H = 7(-94,052) + 8(-68,317) - (-1150,77) = -54,13,$$

что отличается от указанной в условии величины на 0,14 ккал (0,27%).

4. Теплоты растворения 1 моля  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответственно равны  $-4,121$  и  $0,981$  [А. Я. Богородский, ЖРФХО, 43, 1269 (1911)]. Найти теплоту гидратации одноводного гидрата.

Решение. В соответствии с законом Гесса

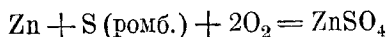
$$\Delta H = (-4,121) - 0,981 = -5,102.$$

5. На основании приведенных ниже данных найти теплоту образования  $\text{ZnSO}_4$  из простых веществ:

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

Результат расчета сравнить с наиболее достоверной величиной, равной  $-233,45$  [ТК, 406].

Решение. Представим, что реакция



протекает через такие последовательные стадии:

- 1)  $\text{Zn}$  и  $\text{S}$  образуют  $\text{ZnS}$  ( $-\Delta H_1$ ),
- 2)  $\text{ZnS}$  окисляется до  $\text{ZnO}$  и  $\text{SO}_2$  ( $\frac{1}{2} \Delta H_2$ ),
- 3)  $\text{SO}_2$  окисляется в  $\text{SO}_3$  ( $\frac{1}{2} \Delta H_3$ ),
- 4)  $\text{SO}_3$  взаимодействует с  $\text{ZnO}$  ( $-\Delta H_4$ ).

В скобках записаны теплоты, сопровождающие соответствующие процессы; знак минус указывает на то, что проводимый процесс противоположен заданному в условии примера.

В соответствии с законом Гесса

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

что практически совпадает с табличной величиной.

6. С помощью данных, приведенных на рис. 2 [ТК, 369], рассчитать тепловые эффекты при:

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

- 2) двукратном разбавлении 60%-ной (по весу) азотной кислоты;  
 3) прибавлении 0,2 моля азотной кислоты к 1 молю 5% раствора азотной кислоты.

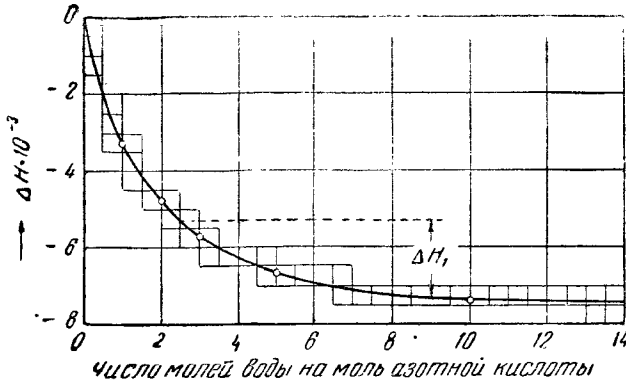


Рис. 2.

Решение 1). В соответствии с законом Гесса

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

2) Концентрации, равной 60%, отвечает

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

а концентрации, равной 30%, отвечает 8,16 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{HNO}_3$ .

Поэтому

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

3) В пятинормальном растворе азотной кислоты будет

$$\frac{55,5}{5} = 11,1 \text{ моля } \text{H}_2\text{O} \text{ на 1 моль } \text{HNO}_3$$

или в 1 моле раствора

$$\frac{1,00}{12,1} = 0,083 \text{ моля азотной кислоты.}$$

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

$$\frac{0,917}{0,083 + 0,2} = \frac{0,917}{0,283} = 3,24 \text{ моля } \text{H}_2\text{O} \text{ на 1 моль азотной кислоты.}$$

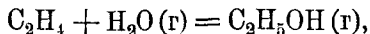
По рис. 2 находим

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

### Задачи

1. Теплоты образования воды и водяного пара из  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  равны соответственно  $-68,317$  и  $-57,798$  *ккал/моль* [В]. Найти теплоту парообразования воды.

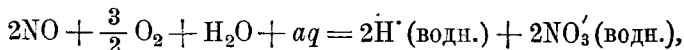
2. Найти тепловой эффект реакции



если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны  $12,496$ ,  $-57,798$  [В] и  $-56,51$  *ккал/моль* [ТК].

3. Рассчитать тепловой эффект вытеснения брома газообразным хлором из очень разбавленного раствора бромистого натрия, если теплоты образования ионов хлора и брома соответственно равны  $-39,687$  и  $-28,67$  *ккал/моль* [ТК].

4. Найти тепловой эффект реакции



если теплоты образования  $\text{NO}_3^-(\text{водн.})$ , окиси азота и воды соответственно равны  $-49,19$ ;  $21,6$  [ТК] и  $-68,317$  *ккал/моль* [В].

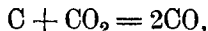
5. 1) Вычислить теплоту образования хлористого магния в разбавленном водном растворе, если теплоты образования  $\text{Mg}^{++}(\text{водн.})$  и  $\text{Cl}^-(\text{водн.})$  соответственно равны  $-110,23$  и  $-39,687$  *ккал/моль* [ТК].

2) Пользуясь найденной величиной, определить теплоту образования хлористого магния в твердом кристаллическом состоянии, если теплота растворения хлористого магния в разбавленном растворе равна  $-36,3$  *ккал/моль* [ТК].

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

Найти теплоту сгорания жидкого спирта, если теплота парообразования по работам различных исследователей составляет  $+10 \div 11,5$  *ккал/моль*. Результат расчета сравнить с табличной величиной, равной  $-482$  *ккал/моль*. [ТЭС, 7].

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



если при  $t = 0$  и  $P = 1$

$$V_{\text{CO}_2} = 22\,257, \quad V_{\text{CO}} = 22\,404$$

[Г. Кертис, Связанный азот, Госхимтехиздат, 1934, стр. 202] и

$$\rho_{\text{C}} = 2,255 \text{ [ТЭС, 1]},$$

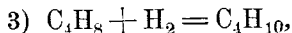
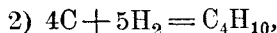
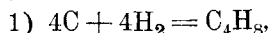
а теплоты сгорания углерода и окиси углерода соответственно равны  $-94,052 \pm 0,010$  и  $-67,636 \pm 0,029$  ккал/моль?

8. Теплота сгорания жидкого 2,2,3-триметилбутана равна  $1147,97 \pm 0,12$  ккал/моль [ФХК, 1].

На основании данных, приведенных в условии примера 3 (стр. 19), найти теплоту изомеризации жидкого гептана в жидкий 2,2,3-триметилбутан и сравнить с экспериментальной величиной  $\Delta H = -3,00 \pm 0,22$  [ФХК, 1].

9. Теплоты сгорания 1-бутена ( $C_4H_8$ ) и бутана соответственно равны  $-649,66$  и  $-687,94$  ккал/моль [ФХК, 1].

Найти теплоту реакций



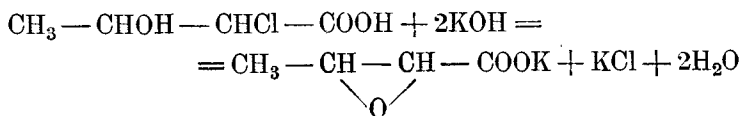
если теплоты образования углекислоты и воды соответственно равны  $-94,052$  и  $-68,317$  ккал/моль [В].

Оценить точность результатов расчета, если экспериментальные данные таковы:  $0,383 \pm 0,180$ ;  $-29,715$ ;  $-30,09 \pm 0,10$  ккал/моль [ФХК, 1].

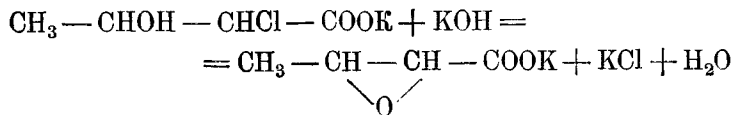
10. Теплота образования жидкого анилина ( $C_6H_5NH_2$ ) равна  $7,2$  [Кар].

Найти теплоту сгорания паров анилина, если теплота парообразования его равна  $104,04$  ккал/г [В. Ф. Лугинин, ЖРФХО, 36, 672 (1904)], а теплоты образования углекислоты и воды соответственно равны  $-94,052$  и  $-68,317$  ккал/моль [В].

11. По исследованиям Л. В. Писаржевского [ЖРФХО, 29, 340 (1897)], тепловые эффекты реакций



и



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

Найти теплоту нейтрализации хлороксимасляной кислоты и сравнить ее с экспериментальной величиной  $\Delta H = -14,096$  (там же).

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

Найти теплоты образования этих растворов из  $\text{H}_2\text{O}$  и соответствующих простых веществ, если теплоты образования  $\text{KOH}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{KCl}$  соответственно равны  $-102,02$ ;  $-22,06$  и  $-104,17$   $\text{ккал/моль}$  [ТК].

13. На основании результатов решения предыдущей задачи рассчитать теплоту нейтрализации очень разбавленного раствора едкого кали очень разбавленным раствором соляной кислоты и сравнить с опытной величиной ( $-13,75$ ). Теплоту образования воды принять равной  $-68,317$   $\text{ккал/моль}$  [В].

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

Найти теплоты процессов

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

15. В. Ф. Тимофеев нашел, что теплота растворения 0,632 г фенола в 135,9 г хлороформа равна  $-0,021$  и теплота растворения 1,569 г фенола в 148,69 г хлороформа равна  $-0,041$   $\text{ккал}$  [В. Тимофеев, Теплоты образования неводных растворов, Киев, 1905, стр. 200].

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

16. Теплота нейтрализации 1 моля едкого натра 1 молем азотной кислоты равна  $-13,660$ , а 1 молем дихлоруксусной кислоты равна  $-14,830$   $\text{ккал/моль}$ .

Определить теплоту диссоциации дихлоруксусной кислоты.

17. Найти на основании приводимых ниже теплот образования [ТК] теплоту диссоциации уксусной кислоты. Теплоту образования воды принять равной  $-68,317$  [В].

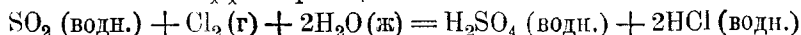
|                                    |                       |                      |                       |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Вещество . . .                     | $\text{NaCl}$ (водн.) | $\text{HCl}$ (водн.) | $\text{NaOH}$ (водн.) |
| $\Delta H_{\text{обр.}}$ . . . . . | $-97,166$             | $-39,687$            | $-112,139$            |

|                                    |                                   |                                  |
|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Вещество . . .                     | $\text{CH}_3\text{COONa}$ (водн.) | $\text{CH}_3\text{COOH}$ (водн.) |
| $\Delta H_{\text{обр.}}$ . . . . . | $-175,425$                        | $-117,5$                         |

18. При  $t = 25$  теплоты образования газообразного и жидкого аммиака соответственно равны  $-11,04$  и  $-17,00$   $\text{ккал/моль}$  [ТК].

Чему равна теплота растворения жидкого аммиака в 200 молях воды, если теплота растворения газообразного аммиака в том же количестве воды равна  $-8,35$   $\text{ккал/моль}$  [ТК]?

19. Тепловой эффект реакции



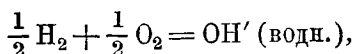
при  $t = 25$  равен  $-71,10$   $\text{ккал/моль}$ .



Пользуясь значениями теплот образования сернистого ангидрида ( $-70,97$  [ТК]), воды ( $-68,317$  [В]) и соляной кислоты ( $-22,06$  [ТК]) и теплот растворения сернистого ангидрида, серной кислоты и соляной кислоты в очень разбавленном растворе (соответственно равными  $-8,56$ ;  $-22,05$  и  $-17,627$  *ккал/моль* [ТК]), найти теплоту образования жидкой серной кислоты.

Результат расчета сравнить с табличной величиной  $\Delta H = -193,75$  [ТК].

20. Считая теплоту образования иона водорода из газообразного водорода равной нулю, найти теплоту образования иона  $\text{OH}'$  по реакции



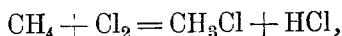
если теплота образования воды равна  $-68,317$  *ккал/моль* [В], а теплота диссоциации ее на ионы равна  $14,017$  *ккал/моль*.

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

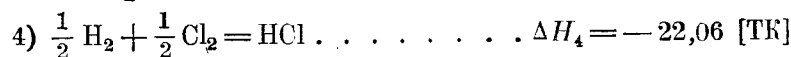
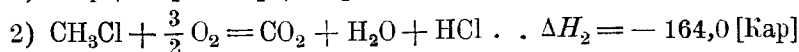
Найти теплоту образования окиси натрия, если теплота образования воды равна  $-68,317$  *ккал/моль* [В].

Результат расчета сравнить с табличной величиной  $\Delta H = -99,45$  [ТК].

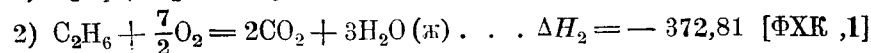
22. Найти тепловой эффект реакции



зная тепловые эффекты следующих реакций:

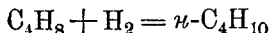


23. Найти на основании следующих данных 1) теплоту образования и 2) теплоту сгорания этилена:



24. Гипотетические теплоты образования в стандартном состоянии при абсолютном нуле  $\Delta H_0^0$  1-бутена ( $C_4H_8$ ) и бутана соответственно равны 5,49 и  $-23,25$  ккал/моль [Кар]. Стандартные теплосодержания 1-бутена, водорода и бутана, отсчитанные от абсолютного нуля,  $H_T^0 - H_0^0$ , соответственно равны 6,69; 2,731 и 7,43 ккал/моль [Кар].

Рассчитать тепловой эффект реакции гидрирования 1-бутена



и результат расчета сравнить с опытной величиной  $\Delta H = -30,341$  [ФХК, 1], найденной при  $t = 82$ .

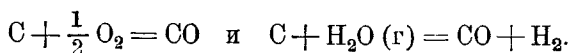
25. При прибавлении раствора, содержащего 1 г-экв едкого натра, к очень разбавленному раствору, содержащему по 1 г-экв азотной кислоты и дихлоруксусной кислоты, выделяется 13,96 ккал теплоты.

В каком соотношении будут получены азотнокислый натрий и дихлоруксуснокислый натрий?

Для решения воспользоваться данными, приведенными в условии задачи 16.

26. Какое количество теплоты выделяется в процессе укрепления 100 г 40,5%-ного раствора серной кислоты 29%-ным (% свободного  $SO_3$ ) олеумом до 96,1% серной кислоты, если теплоты образования указанных растворов равны соответственно  $-3,60$ ,  $-9,40$  и  $-10,00$  ккал/моль?

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



1) Каков должен быть расход воздуха на один объем пара, чтобы обеспечить изотермичность процесса?

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

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

## 2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Тепловой эффект реакции может быть найден по уравнению

$$\Delta H = \sum (n_i \varepsilon_i)_{\text{нох.}} + \sum s_i (Q_{\text{возг.}})_i - \sum (n_i \varepsilon_i)_{\text{прод.}} \quad (\text{II, 1})$$

где  $n_i$  и  $\varepsilon_i$  — число связей данного вида и отвечающая им энергия связи;

$s_i$  и  $(Q_{\text{возг.}})_i$  — число атомов твердых элементов и отвечающие им теплоты возгонки.

Индексы „исх.“ и „прод.“ обозначают соответственно исходные вещества и продукты реакции.

Теплоты образования неорганических соединений в кристаллическом состоянии могут быть вычислены по *правилу А. Ф. Капустинского*, согласно которому  $\Delta H_{\text{обр.}}$  соединения какого-либо элемента с другим, отнесенная к 1 *г-экв*, является линейной функцией логарифма менделеевского числа (порядкового номера) этого элемента. Этому правилу отвечает уравнение

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

где  $w$  — валентность,

$z$  — менделеевское число,

$a$  и  $b$  — эмпирические постоянные.

Для расчета теплот образования органических соединений (в состоянии идеального газа) можно воспользоваться эмпирическим методом, предложенным Андерсоном, Байером и Ватсоном, а именно суммированием поправок, которые приписываются определенным группам и связям [Кар, 46]. Эти поправки приведены в таблице (Приложение II, стр. 318).

Теплоты сгорания могут быть определены по *формуле Д. П. Коновалова*

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

где  $m$  — число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания данного соединения;

$n$  — число молей образующейся воды;

$x$  — поправка, постоянная в пределах данного гомологического ряда.

Для жидких соединений применяется *формула Карраша* \*

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

где  $4C + H$  — число атомов углерода и водорода;

$p$  — число частично смещенных электронов;

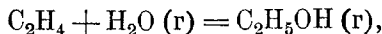
$k_i$  и  $\Delta_i$  — число одинаковых заместителей и отвечающие им тепловые поправки.

Как перечисленные, так и другие известные закономерности, отличаясь друг от друга той или иной степенью достоверности и охватом большего или меньшего числа веществ, не являются абсолютно точными и могут служить лишь для приблизительной оценки рассчитываемых величин.

\* А. Г. Касаткин, А. Н. Плановский, Промышленность органической химии, **5**, 346 (1938); В. О. Кульбах, там же, **6**, 34 (1939).

### Примеры

#### 1. Вычислить по энергиям связей теплоту реакции



если  $\varepsilon_{\text{C-H}} = 85,6$ ;  $\varepsilon_{\text{C=C}} = 101,2$ ;  $\varepsilon_{\text{O-H}} = 110$ ;  $\varepsilon_{\text{C-C}} = 62,8$ ;  $\varepsilon_{\text{C-O}} = 75$  [Кар, 44].

Результат расчета сопоставить с вычисленным по теплотам образования, если  $(\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12,56$ ,  $(\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = -57,801$  и  $(\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{г}} = -56,51$  [ТК, 382, 353, 385].

Решение. В соответствии с уравнением (II, 1)

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

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

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

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

2. Теплоты образования хлористого натрия, хлористого магния и хлористого алюминия соответственно равны  $-98,33$ ;  $-153,3$  и  $-166,8$  ккал/моль [ТК, 500, 468, 458].

Найти теплоту образования хлористого кремния и сравнить с табличной величиной  $\Delta H = -151,9$  [ТК, 395].

Решение. Расчет можно осуществить аналитически или графически. Применим второй прием; для этого в соответствии с уравнением (II, 2) строим график в координатах  $\frac{\Delta H_{\text{обр.}}}{w}$  и  $\lg z$  (рис. 3). Тогда экстраполяцией найдем

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

Следовательно

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

что отличается от табличной величины на 5,9 ккал (3,9%).

#### 3. Найти теплоты образования

1) газообразного хлористого этила и 2)  $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} (\text{г})$

и сравнить их с табличными величинами, равными соответственно  $-25,3$  и  $-96,6$  ккал/моль [ТК, 386, 385].

Решение. Соединения, для которых необходимо вычислить  $\Delta H_{\text{обр.}}$ , получим искусственным путем из основного вещества;

просуммировав те тепловые поправки, которые отвечают каждому звену этого процесса (см. Приложение II, стр. 318), найдем искомую величину:

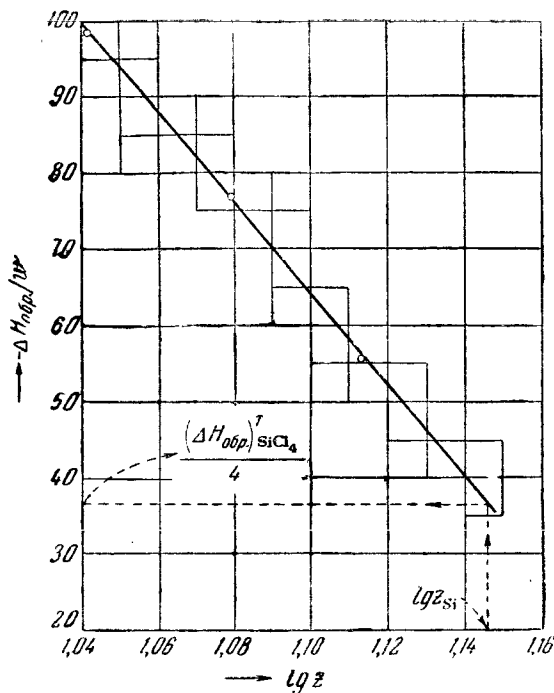


Рис. 3.

|                                                       | $\Delta H$      |
|-------------------------------------------------------|-----------------|
| 1) Основное вещество ( $\text{CH}_4$ ) . . . . .      | —17,9 (табл. А) |
| Первичное замещение Н группой $\text{CH}_3$ . . . . . | — 2,2 (табл. Б) |
| Вторичное замещение Н группой $\text{CH}_3$ . . . . . | — 4,5 (табл. В) |
| Замещение $\text{CH}_3$ хлором . . . . .              | 0 (табл. Д)     |

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

|                                                       |                 |
|-------------------------------------------------------|-----------------|
| 2) Основное вещество ( $\text{CH}_4$ ) . . . . .      | —17,9 (табл. А) |
| Первичное замещение Н группой $\text{CH}_3$ . . . . . | — 2,2 (табл. Б) |
| Вторичное замещение Н группой $\text{CH}_3$           |                 |

(А) (Б)

|                                                         |   |   |           |                 |
|---------------------------------------------------------|---|---|-----------|-----------------|
|                                                         | 1 | 1 | . . . . . | — 4,5 (табл. В) |
|                                                         | 1 | 2 | . . . . . | — 5,2           |
| Замещение $\text{CH}_3$ фтором . . . . .                |   |   |           | —35,0 (табл. Д) |
| Замещение $\text{CH}_3$ гидроксильной группой . . . . . |   |   |           | —32,7           |

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

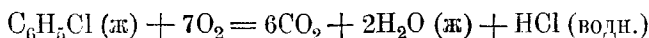
Полученные величины отличаются от табличных значений соответственно на 0,7 *ккал* (2,8%) и 0,9 *ккал* (0,9%).

4. Рассчитать с помощью уравнения (II, 4) теплоту сгорания хлорбензола и сравнить ее с экспериментальной величиной  $-735,20 \pm 0,2\%$ , найденной при постоянном объеме [И. А. Каблуков и Ф. М. Перельман, *ЖОХ*, 1, 1249 (1931)], если тепловая поправка на хлор в ароматических соединениях равна  $-6,5$  *ккал*.

Решение. По уравнению (II, 4)

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

Принимая во внимание, что для реакции



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

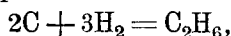
получаем

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

что совпадает в пределах ошибки опыта с экспериментальной величиной.

### Задачи

1. Вычислить по энергиям связей теплоту реакции



если теплота возгонки углерода равна 125 *ккал/з-атом*,  $\epsilon_{\text{H-H}} = 102,6$ ;  $\epsilon_{\text{C-H}} = 85,6$  и  $\epsilon_{\text{C-C}} = 62,8$  [Кар, 44].

Результат расчета сравнить с наиболее достоверной величиной  $\Delta H = -20,236$  [В].

2. Согласно правилу А. М. Беркенгейма (1922),  $\Delta H_{\text{обр.}}$  соединения элемента с другим примерно равно среднему арифметическому из  $\Delta H_{\text{обр.}}$  соседних элементов с тем же вторым элементом. Проверить это правило для кремнекислоты, если теплоты образования твердой окиси алюминия и пятиокиси фосфора соответственно равны  $-393,3$  и  $-360,0$  *ккал/моль* [ТК].

Результат расчета сопоставить с табличной величиной  $\Delta H = -205,6$  [ТК].

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

Вычислить  $(\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{AlBr}_3}$ . Результат решения сопоставить с табличной величиной, равной  $-123,0$  [ТК].

4. Пользуясь данными, приведенными в приложении II, вычислить теплоты образования:

- 1) газообразного метилацетилен;
- 2) газообразного 2,3-диметилгексана.

Результаты расчета сравнить с табличными величинами, соответственно равными 46,017 и  $-52,13$  ккал/моль [В].

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

Результат расчета сравнить с табличной величиной  $\Delta H = -103,6$  [ТК].

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

Результат расчета сравнить с табличной величиной  $\Delta H = -530,57$  [ФХК, 1].

7. Найти теплоту сгорания этилацетата, если тепловая поправка на связь в сложных алифатических эфирах составляет  $-16,5$  ккал [Кар, 49].

Результат расчета сопоставить с экспериментальной величиной  $\Delta H = -538,5$  [ТЭС, 7].

8. А. В. Фрост [ФХК, 1] предложил для расчета теплот сгорания жидких углеводородов (алкенов, алканов, алкинов, цикленов, ароматических соединений, в том числе поликольчатых) пользоваться следующим уравнением:

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

где  $n_{\text{C}}$  — число атомов углерода в молекуле;

$n_{\text{H}}$  — число атомов водорода;

$n_{=}$  — число двойных связей в молекуле алкенов или в боковых цепях для кольчатых соединений;

$n_{=\text{C}}$  — число двойных связей в кольце для цикленов;

$n_{\equiv}$  — число тройных связей в молекулах алкинов;

$n_{\text{Ar-Al}}$  — число связей между арильными и алкильными группами;

$n_{\text{Ar-Ar}}$  — число связей между арильными группами.

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

|               |                                |
|---------------|--------------------------------|
| для нафталина | $n_{\text{Ar-Ar}} = 2$         |
| „ фенантрена  | $n_{\text{Ar-Ar}} = 4$         |
| „ хризена     | $n_{\text{Ar-Ar}} = 6$ и т. д. |

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

Экспериментальная величина колеблется в пределах  $(-1230,4) \div (-1232,4)$ .

### 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ

Если система за счет получения или отдачи теплоты  $\Delta H$  изобарно изменяет температуру от  $T_1$  до  $T_2$ , причем не происходит ни фазового превращения, ни изменения состава, то отношение

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

называется средней изобарной теплоемкостью в данном интервале температур. Средняя теплоемкость связана с истинной теплоемкостью

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

соотношением

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

Зависимость  $C_P$  от  $T$ , как правило, выражается уравнениями вида

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

или

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

де  $a$ ,  $b$ , ... — эмпирические коэффициенты ( $c' < 0$ ).

Изменение теплосодержания, вызванное изменением температуры от  $T_1$  до  $T_2$ , равно

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

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

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

и

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

где  $g_i$  — статистический вес;

$\epsilon_i$  — энергия молекул на  $i$ -том уровне;

$k$  — константа Больцмана;

$N$  — число Авогадро.



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

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

и

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

где для двухатомных и линейных многоатомных молекул  $m = 7$  и  $i = 3n - 5$ , а для нелинейных многоатомных молекул  $m = 8$  и  $i = 3n - 6$ ;  $n$  обозначает число атомов в молекуле, а характеристическая температура  $\Theta_i$  равна

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

где  $\nu_i$  — частота колебаний, выраженная в  $\text{см}^{-1}$ .

Члены, содержащие  $\sum \varphi\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)$ , могут быть определены непосредственно по таблицам функций Эйнштейна, в которых даны значения соответствующих величин на одну степень свободы (см. Приложение III, стр. 321).

Если частоты колебаний неизвестны, то для не очень сложных молекул достаточно удовлетворительные результаты можно получить по уравнению Добратца [Ind. Eng. Chem., **33**, 759 (1941)]

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

где  $a$  — число связей, допускающих свободное вращение;

$\sum q_i$  — число валентных связей в молекуле;

$n$  — число атомов в молекуле;

$E_{\gamma_i}$  и  $E_{\delta_i}$  — функции Эйнштейна для данной связи с характеристическими частотами колебания  $\gamma_i$  и  $\delta_i$ . Значения  $\gamma_i$  и  $\delta_i$  для различных связей приведены в табл. 1, а  $E$  в приложении III.

Для расчета теплоемкости газов при отсутствии каких-либо экспериментальных данных можно воспользоваться эмпирическим методом, который сводится к суммированию поправок, приписываемых определенным группам атомов и связей (Приложение II)\*.

\* Расчет теплоемкости реальных газов рассматривается в главах IV и VI.

Таблица 1

Характеристические частоты для расчета теплоемкости газов  
по уравнению (II, 16)

| Связь                        | $\gamma_i$ | $\delta_i$ | Связь | $\gamma_i$ | $\delta_i$ |
|------------------------------|------------|------------|-------|------------|------------|
| C—H (алифатическая) . . .    | 2 914      | 1 247      | C = S | 1 050      | 530        |
| C—C . . .                    | 989        | 390        | S—S   | 500        | 260        |
| C = C (алиф., симм.) . . .   | 1 618      | 599        | S—H   | 2 570      | 1 050      |
| C = C (алиф., несимм.) . . . | 1 664      | 421        | C—N   | 990        | 390        |
| C ≡ C (алифатическая) . . .  | 2 215      | 333        | C = N | 1 620      | 845        |
| C—H (ароматическая) . . .    | 3 045      | 1 318      | N—N   | 990        | 390        |
| C—C . . .                    | 989        | 390        | N—H   | 2 920      | 1 320      |
| C = C . . .                  | 1 618      | 844        | N—O   | 1 030      | 205        |
| C—I . . . . .                | 500        | 260        | N=O   | 1 700      | 390        |
| C—Br . . . . .               | 560        | 280        | C—O   | 1 030      | 205        |
| C—Cl . . . . .               | 650        | 330        | C=O   | 1 700      | 390        |
| C—F . . . . .                | 1 050      | 530        | O—H   | 3 420      | 1 150      |
| C—S . . . . .                | 650        | 330        |       |            |            |

Таблица 2

Таблица функций Тарасова ( $C_1$ ,  $C_2$ ) и Дебая ( $C_3$ )

| $\frac{\Theta}{T}$ | $\frac{T}{\Theta}$ | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $\frac{\Theta}{T}$ | $\frac{T}{\Theta}$ | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ |
|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| 0,0                | $\infty$           | 5,957 | 5,957 | 5,957 | 4,8                | 0,208              |       | 2,81  | 2,34  |
| 0,2                | 5,000              | 5,937 |       | 5,94  | 5,0                | 0,200              | 3,62  | 2,68  | 2,197 |
| 0,4                | 2,500              | 5,92  |       | 5,91  | 5,2                | 0,192              |       | 2,54  | 2,06  |
| 0,6                | 1,667              | 5,89  |       | 5,85  | 5,4                | 0,185              |       | 2,41  | 1,93  |
| 0,8                | 1,250              | 5,85  |       | 5,77  | 5,6                | 0,179              |       | 2,31  | 1,81  |
| 1,0                | 1,000              | 5,79  | 5,76  | 5,67  | 5,8                | 0,172              |       | 2,20  | 1,69  |
| 1,2                | 0,833              | 5,73  | 5,64  | 5,55  | 6,0                | 0,167              | 3,14  | 2,09  | 1,582 |
| 1,4                | 0,714              | 5,65  | 5,51  | 5,41  | 6,2                | 0,161              |       | 1,98  | 1,48  |
| 1,6                | 0,625              | 5,55  | 5,39  | 5,26  | 6,4                | 0,156              |       | 1,88  | 1,39  |
| 1,8                | 0,556              | 5,46  | 5,25  | 5,09  | 6,6                | 0,151              |       | 1,79  | 1,30  |
| 2,0                | 0,500              | 5,36  | 5,08  | 4,918 | 6,8                | 0,147              |       | 1,71  | 1,21  |
| 2,2                | 0,455              |       | 4,94  | 4,74  | 7,0                | 0,143              | 2,75  | 1,63  | 1,137 |
| 2,4                | 0,417              |       | 4,78  | 4,54  | 8,0                | 0,125              | 2,42  | 1,34  | 0,823 |
| 2,6                | 0,385              |       | 4,61  | 4,35  | 9,0                | 0,111              | 2,17  | 1,056 | 0,604 |
| 2,8                | 0,357              |       | 4,42  | 4,15  | 10,0               | 0,100              | 1,949 | 0,86  | 0,452 |
| 3,0                | 0,333              | 4,81  | 4,24  | 3,95  | 11,0               |                    |       |       | 0,343 |
| 3,2                | 0,313              |       | 4,07  | 3,75  | 12,0               | 0,083              | 1,630 | 0,592 | 0,267 |
| 3,4                | 0,294              |       | 3,90  | 3,56  | 13,0               |                    |       |       | 0,210 |
| 3,6                | 0,278              |       | 3,74  | 3,36  | 14,0               | 0,071              | 1,357 | 0,432 | 0,169 |
| 3,8                | 0,263              |       | 3,57  | 3,18  | 15,0               |                    |       |       | 0,137 |
| 4,0                | 0,250              | 4,17  | 3,41  | 2,996 | 16,0               | 0,063              | 1,226 | 0,341 | 0,113 |
| 4,2                | 0,238              |       | 3,25  | 2,82  | 18,0               |                    |       |       | 0,079 |
| 4,4                | 0,227              |       | 3,09  | 2,65  | 20,0               | 0,050              | 0,978 | 0,215 | 0,058 |
| 4,6                | 0,217              |       | 2,94  | 2,50  |                    |                    |       |       |       |

Теплоемкость твердых тел при низких температурах вычисляется: для одномерных структур (линейно-полимеризованных веществ) по уравнению В. В. Тарасова

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

для двумерных структур по уравнению В. В. Тарасова

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

и для трехмерных кристаллических решеток по уравнению Дебая

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

Значения функций Тарасова ( $C_1$ ,  $C_2$ ) и Дебая ( $C_3$ ) приводятся в табл. 2.

Расчет теплоемкости веществ, характеризующихся взаимодействием цепей и слоев, также рассмотрен В. В. Тарасовым [ЖФХ, 24, 111 (1950)].

### Примеры

1. Зависимость теплоемкости (отсчитанного от  $0^\circ\text{C}$ ) железа выражается следующими данными [ТК, 919]:

|                    |      |      |
|--------------------|------|------|
| $t$ . . . . .      | 100  | 200  |
| $H$ , кал/г-атом . | 615  | 1285 |
| $t$ . . . . .      | 300  | 400  |
| $H$ , кал/г-атом . | 2015 | 2800 |
| $t$ . . . . .      | 500  | 600  |
| $H$ , кал/г-атом . | 3655 | 4620 |

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

$$(C_P)_{623} = 7,82 \text{ и } (C_P)_{673} = 8,15 \text{ [ТК, 919].}$$

Решение. Строим график в координатах  $H = \varphi(t)$  (рис. 4) и проводим касательную к кривой в точке, где  $t = 377$ . Тогда

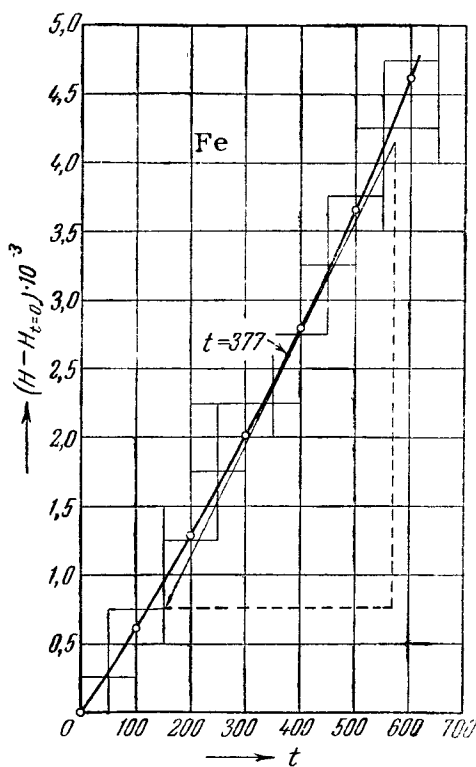


Рис. 4.

в соответствии с уравнением (II,6)

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

Линейная интерполяция по приведенным в условии величинам дает

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

что отличается от найденной величины на 1,3%.

2. Зависимость молярной теплоемкости ацетилена от температуры выражается следующими экспериментальными данными [ФХК, 1, 214]:

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

1) Найти по методу наименьших квадратов уравнение  $C_P = \varphi(T)$ , задавшись видом, отвечающим уравнению (II,8);

2) проверить точность найденного уравнения.

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

$$\begin{aligned} \sum y &= na + b \sum x + c \sum x^2, \\ \sum xy &= a \sum x + b \sum x^2 + c \sum x^3, \\ \sum x^2 y &= a \sum x^2 + b \sum x^3 + c \sum x^4, \end{aligned}$$

где  $n$  — число измерений.

Чтобы не оперировать очень большими числами, вводим в качестве аргумента

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

Необходимые для расчета величины  $y$  ( $C_P$ ),  $x$ ,  $x^2$ ,  $x^3$ ,  $x^4$ ,  $xy$  и  $x^2y$  сводим в таблицу:

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

Затем составляем систему уравнений:

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

$$102,29 = 28a + 110b + 784c, \quad (б)$$

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

Исключая  $a$  из уравнений (а) и (б), получаем

$$68,11 = 84b + 588c. \quad (г)$$

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

$$458,23 = 588b + 4452c. \quad (д)$$

Из уравнений (г) и (д) определяем

$$c = -0,0552.$$

Затем последовательно находим

$$b = 1,197 \quad \text{и} \quad a = 9,928.$$

Следовательно

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

или окончательно

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

2) Ниже сравниваются опытные значения  $C_P$  с вычисленными по найденному уравнению:

|                 |      |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T$ . . . . .   | 300  | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  |
| $C_P$ (оп.) . . | 9,91 | 11,07 | 12,13 | 13,04 | 13,82 | 14,51 | 15,10 | 15,63 |
| $C_P$ (выч.) .  | 9,93 | 11,07 | 12,10 | 13,02 | 13,83 | 14,53 | 15,12 | 15,60 |

Расхождение между этими величинами не превышает 0,25%.

3. Найти расход теплоты на нагревание 1 кг  $\text{CdCl}_2$  (т) от 298 до 800° К, если молярная теплоемкость хлористого кадмия на основании работы А. Н. Крестовникова и Г. А. Каретникова [Легкие металлы, 4, 35 (1935)] может быть выражена уравнением

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

Решение. В соответствии с уравнением (II,10)

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

Следовательно, на нагревание 1 кг  $\text{CdCl}_2$  потребуется

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

4. Показать, что если зависимость теплосодержания от температуры выражена с помощью уравнения

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + \frac{c}{T} + d,$$

этому уравнению можно придать следующий вид:

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

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

Решение. Составим систему уравнений:

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

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

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

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

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

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

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

откуда после преобразования находим, что

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

или после умножения на

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

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

Если отложить на графике левую часть уравнения при различных температурах, то точки должны укладываться на прямую линию, наклон которой равен коэффициенту  $b$ , а отрезок ординаты, отсекаемый линией ( $y_0$ ), равен

$$\frac{c}{(298,2)^2}.$$

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

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

и

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

5. С помощью соотношения, выведенного при решении примера 4, найти уравнение для расчета теплосодержания и теплоемкости железа, если для него  $(C_P)_{298} = 6,03$  [Кар, 512].

Расчет произвести по следующим экспериментальным данным [Келли, U. S. Bur. Mines, Bull. № 476 (1949)]:

|                     |     |      |      |      |      |      |
|---------------------|-----|------|------|------|------|------|
| $T$ . . . . .       | 400 | 500  | 600  | 700  | 800  | 900  |
| $H_T - H_0$ . . . . | 640 | 1310 | 2050 | 2860 | 3720 | 4680 |

Вычислить  $(C_P)_{873}$  и сравнить с экспериментальной величиной, равной  $10,71$  кал/град · г-атом [ТК, 919].

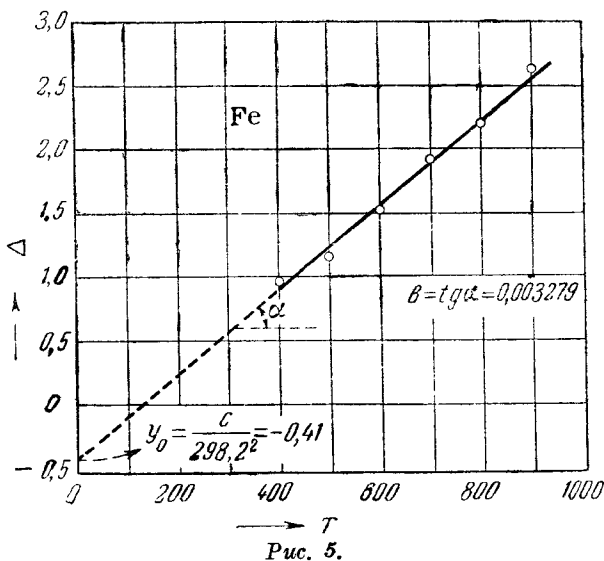


Рис. 5.

Решение. С помощью приведенных в условии значений  $H_T - H_0$  определяем величины  $H_T - H_{298}$ ; затем вычисляем значение левой части уравнения

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

при всех указанных в условии температурах. Результаты сводим в таблицу:

|                |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T$ . . .      | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   |
| $\Delta$ . . . | 0,957 | 1,127 | 1,507 | 1,889 | 2,200 | 2,608 |

Далее строим графики в координатах  $\Delta = \varphi(T)$  (рис. 5).

Из графика определяем:

$$b \text{ (наклон линии)} = \frac{4,0 \cdot 0,5}{6,1 \cdot 100} = \frac{2}{6 \cdot 100} = 0,003279;$$

$$\frac{c}{(298,2)^2} = y_0 \text{ (отрезок, отсекаемый на оси ординат)} = -0,41$$

и

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

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

$$= 6,03 - 596,4 \cdot 0,003279 + (-0,41) = 3,66;$$

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

$$= (298,2)^2 \cdot 0,003279 - 298,2 \cdot 6,03 - 2 \cdot 298,2 (-0,41) = -1262.$$

Следовательно, зависимость теплосодержания железа от температуры в интервале 298,2—900°K выражается уравнением

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

Зависимость  $C_P$  от  $T$  получим дифференцированием этого уравнения по  $T$ :

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

6. На основании приведенного ниже распределения энергии (в волновых числах) [ТК, 656] рассчитать с помощью уравнений (II, 11) и (II, 12) теплоемкость и теплосодержание окиси углерода при  $t = 25$ .

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

Решение. Пересчитываем приведенные в условии значения частот колебаний, выраженные в волновых числах, в энергии (эргп/молекула). Затем для каждого уровня вычисляем величины

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



и находим сумму их, т. е.

$$\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298,16}}, \quad \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298,16}} \quad \text{и} \quad \sum \varepsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298,16}}.$$

Все эти величины приведены в таблице:

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

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

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

и по уравнению (II, 12)

$$H_{298} - H_0 = \frac{5}{2} \cdot 1,987 \cdot 298,2 + 6,023 \cdot 10^{23} \frac{46,19 \cdot 10^{-13}}{(4,185 \cdot 10^7) 113,31} = 2\,068.$$

( $4,185 \cdot 10^7$  — коэффициент пересчета эргов в калориях).

Проверка:  $H_{298} - H_0 = 6,931 \cdot 298,2 = 2\,067.$

7. Найти с помощью уравнения (II, 16) теплоемкость паров этилового спирта при  $t = 155$ . Результат расчета сравнить с опытной величиной (0,447 кал/г), найденной В. Я. Курбатовым [К, 117]. При расчете принять во внимание вращение группы  $\text{CH}_3$  относительно группы  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

Решение. Составим таблицу, в которую сведем значения  $\gamma_i$ ,  $\delta_i$ ,  $\sum q_i E_{\gamma_i}$  и  $\sum q_i E_{\delta_i}$  для всех связей при  $T = 428$  (см. табл. 1, стр. 35 и приложение III):

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

В соответствии с уравнением (II, 16)

$$(C_P)_{428} = 7,95 + 0,99 + 1,700 + \frac{3 \cdot 9 - 6 - 1 - 8}{7} \cdot 6,986 = \\ = 22,616 = 0,491 \text{ кал/г},$$

что отличается от опытной величины на 10%.

8. Найти с помощью данных, приведенных в приложении II:

- 1) уравнение  $C_P = \varphi(T)$  для паров ацетона;
- 2) теплоемкость ацетона при  $T = 376$  и  $454$  (экспериментальные значения равны 21,7 и 23,9 [В, 26]);
- 3) расход теплоты на нагревание ацетона от  $298,2$  до  $500^\circ\text{K}$ .

Решение. 1) По приложению II имеем:

|                                                         | $\Delta a$ | $\Delta b \cdot 10^{-3}$ | $\Delta c \cdot 10^{-6}$ |           |
|---------------------------------------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|-----------|
| Основное вещество ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) . .        | 3,42       | 17,85                    | —4,16                    | (Табл. А) |
| Первичное замещение . . . .                             | 2,01       | 24,00                    | —9,67                    | (Табл. Б) |
| Вторичное „ . . . .                                     |            |                          |                          | (Табл. В) |
| А В                                                     |            |                          |                          |           |
| Прямая цепь { 1 1 . . .                                 | —0,97      | 22,86                    | —8,75                    |           |
| Боковые группы { 1 2 . . .                              | 1,11       | 18,47                    | —6,85                    |           |
| Замещение $\text{CH}_3$ группой $=\text{O}$ { 1 3 . . . | 1,00       | 19,88                    | —8,03                    |           |
|                                                         | 5,02       | —66,08                   | 30,21                    | (Табл. Д) |
| <hr/>                                                   |            |                          |                          |           |
|                                                         | 7,54       | 36,98                    | — 7,25                   |           |

Следовательно

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

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

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

что отличается от опытной величины на  $5,9\%$ ;

$$(C_P)_{454} = 7,54 + 36,98 \cdot 10^{-3} \cdot 454 - 7,25 \cdot 10^{-6} \cdot 454^2 = 22,81,$$

что отличается от опытной величины на  $4,4\%$ .

3) Расход теплоты на нагревание ацетона равен

$$\begin{aligned} H_{500} - H_{298} &= \int_{298,2}^{500} (7,54 + 36,98 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT = \\ &= [7,54T + 18,49 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,42 \cdot 10^{-6} \cdot T^3]_{298,2}^{500} = \\ &= 7,54(500 - 298,2) + 18,49 \cdot 10^{-3}(500^2 - 298,2^2) - \\ &- 2,42 \cdot 10^{-6}(500^3 - 298,2^3) = 1\,522 + 2\,978 - 238 = 4\,262. \end{aligned}$$

9. Найти уравнение, выражающее зависимость теплоемкости хлористого марганца от температуры в области низких температур. В основу расчета положить следующие значения теплоемкости [О. Н. Трапезникова и Г. А. Милютин, Ж. Эксп. Техн. Физ., 7, 217 (1937)]:

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

Решение. Если для всех значений  $T$  вычислить  $\frac{T}{C}$ ,  $\frac{T^2}{C}$  и  $\frac{T^3}{C}$ , то окажется, что только вторая величина практически постоянна: максимальное отклонение от среднего значения  $\frac{T^2}{C} = 396$  равно  $\pm 3\%$ , что лежит в пределах ошибки опыта.

Это обстоятельство указывает на слоистую структуру хлористого марганца. Следовательно, зависимость  $C$  от  $T$  для хлористого марганца выражается уравнением (II, 18). Подставляя в это уравнение значения  $C$  и  $T$  и вычисляя для всех температур значения

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

находим, что

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

Следовательно

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

### Задачи

1. На основании данных, полученных В. Р. Терашкевич и А. Н. Вишневым [ЖОХ, 7, 2175 (1937)], теплоемкость твердого едкого натра в интервале  $298—595^\circ\text{K}$  можно принять равной 19,2; теплоемкость жидкого едкого натра в интервале  $595—900^\circ\text{K}$  можно принять равной 20,4 кал/град · моль.

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

2. Можно ли для расчета  $(C_P)_{298}$  хлористого никеля воспользоваться правилом Дюлонга и Пти (атомная теплоемкость равна 6,3 кал) в сочетании с правилом аддитивности, если, по данным А. Н. Крестовникова и Г. А. Каретникова [ЖОХ, 6, 955 (1936)], зависимость молярной теплоемкости хлористого никеля от температуры приближенно выражается уравнением

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

3. На основании данных, полученных А. Ф. Капустинским, А. А. Зильберман и Б. К. Веселовским [Труды ВИМС, № 109, 68 (1936)], а также на основании данных других исследователей, зависимость молярного теплосодержания двуокиси олова от температуры в интервале 298—1500°K может быть выражена уравнением

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

1) Найти уравнение  $C_P = \varphi(T)$ ;

2) вычислить  $(C_P)_{500}$ .

Результат расчета сопоставить со значением  $C_P = 16,98$ , найденным указанными авторами на основании опытных данных.

4. Зависимость молярной теплоемкости от температуры для сернистого серебра в интервале 298—452°K на основании данных А. Ф. Капустинского и Б. К. Веселовского [ЖФХ, 11, 68 (1938)] можно выразить уравнением

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

Найти среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

5. Теплоемкость фтористого магния по измерениям А. Н. Крестовникова и Г. А. Каретникова [Легкие металлы, 3, 4 (1929)] равна:

|             |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ . . .   | 300   | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   | 900   | 1000  |
| $C_P$ . . . | 16,79 | 17,99 | 19,22 | 20,48 | 21,78 | 23,11 | 24,47 | 25,84 |

Найти с помощью метода средних значений уравнение  $C_P = \varphi(T)$ , задавшись зависимостью

$$C_P = a + bT.$$

6. Молярная теплоемкость окиси углерода выражается следующими данными [ТК]:

|             |      |      |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| $T$ . . .   | 300  | 500  | 700  | 900  | 1500 | 2000 |
| $C_P$ . . . | 6,96 | 7,11 | 7,43 | 7,75 | 8,36 | 8,59 |

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

7. На основании исследований, произведенных Э. В. Бричке и Б. К. Веселовским [Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 4, 479 (1937)], зависимость молярной теплоемкости фосфорнокислого кальция  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  от температуры может быть выражена уравнением

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

справедливым с точностью 2% в интервале  $T = 273 \div 1373$ .

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

8. Зависимость теплоемкости газообразной двухатомной серы можно выразить уравнением

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

передающим данные, полученные И. Н. Годневым и А. С. Свердлиным [Z. physikal. Chem., 97, 124 (1935)], в интервале  $273-2000^\circ \text{K}$  с точностью 1%.

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

2) рассчитать  $H_{1000} - H_{273}$ .

9. На основании работы И. Н. Годнева и А. С. Свердлина [ЖФХ, 8, 904 (1936)] теплосодержания газообразного фосфора имеют значения

$$H_{500} - H_{298} = 1620 \quad \text{и} \quad H_{1000} - H_{298} = 5910.$$

1) Найти с помощью уравнения, выведенного при решении примера 4, зависимость

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

если  $(C_P)_{298} = 7,65$  и 2) определить расход теплоты на нагревание 1 моля газообразного фосфора от  $T_1 = 600$  до  $T_2 = 900$ .

10. 1) Вычислить с помощью уравнения (II, 13) теплоемкость окиси углерода при  $T = 1000$ , если  $\Theta_{\text{CO}} = 3085$  [Кар].

2) Результат расчета сопоставить с вычисленным посредством табличных данных (Приложение II).

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

Результат расчета сопоставить с результатом решения примера 6.

12. Молекула сероводорода обладает тремя колебаниями, частоты которых равны:

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

Вычислить теплоемкость сероводорода при  $t = 25$ :

1) с помощью уравнения (II, 13);

2) по таблицам функций Эйнштейна (приложение III).

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

13. Вычислить по уравнению (II, 16)  $C_P$  для газообразного бензола при  $T=410$  и сравнить с экспериментальной величиной ( $C_P=27,3$  [В]).

14. С помощью данных, приведенных в приложении II:

1) найти уравнение зависимости  $C_P$  от  $T$  для газообразного 2,2,4-триметилпентана;

2) рассчитать теплоемкость этого вещества при  $T=442$  и сравнить с опытной величиной  $C_P=64,2$  [ФХК, 1].

15. Теплоемкость трехоксида мышьяка при  $t=-213,0$  равна 5,839, а при  $t=-130,2$  13,80 кал/моль · град [ГК, 3]. Какова структура этого соединения?

16. Для алюминия  $\Theta=390$ . Определить по данным, приведенным в табл. 2, теплоемкость алюминия при  $T=37,2$  и сравнить с экспериментальной величиной 0,396 кал/г-атом · град. [ГК, 3].

17. Для зависимости теплоемкости хлористого калия от температуры предложено уравнение [ГК]

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

Можно ли выразить эту зависимость с помощью уравнения

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

Принять, что связь между  $C_P$  и  $C_V$  выражается уравнением

$$C_P \approx C_V + 0,0214 C_V \cdot \frac{T}{T_{пл}}, \text{ а } (T_{пл})_{KCl} = 1063 \text{ [ГК]}.$$

#### 4. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

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

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

где  $(C_P)_{\text{исх.}}$  — теплоемкость исходных веществ;

$(C_P)_{\text{прод.}}$  — теплоемкость продуктов реакции (в том числе инертных примесей и возможного избытка кислорода);

$T_x$  — теоретическая температура горения, т. е. температура полного и адиабатного сгорания.

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

Для упрощения можно пользоваться вместо  $Q_{273}$  стандартным тепловым эффектом ( $Q_{298}$ ) и вместо истинных — средними теплоемкостями (табл. 3) (причем в качестве нижнего предела можно

Таблица 3

Средние теплоемкости газов между 0 и  $t^{\circ}\text{C}$ 

| $t$  | $\text{H}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{CO}$ | $\text{NO}$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
|------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|----------------------|
| 100  | 6,92         | 6,97         | 7,05         | 6,97        | 7,14        | 8,03                 |
| 200  | 6,95         | 7,00         | 7,15         | 7,00        | 7,17        | 8,12                 |
| 300  | 6,97         | 7,04         | 7,26         | 7,06        | 7,22        | 8,22                 |
| 400  | 6,98         | 7,09         | 7,38         | 7,12        | 7,30        | 8,34                 |
| 500  | 6,99         | 7,15         | 7,49         | 7,19        | 7,38        | 8,47                 |
| 600  | 7,01         | 7,21         | 7,59         | 7,27        | 7,46        | 8,60                 |
| 700  | 7,03         | 7,27         | 7,68         | 7,34        | 7,54        | 8,74                 |
| 800  | 7,06         | 7,35         | 7,77         | 7,43        | 7,62        | 8,89                 |
| 900  | 7,09         | 7,42         | 7,85         | 7,50        | 7,70        | 9,04                 |
| 1000 | 7,12         | 7,49         | 7,92         | 7,57        | 7,76        | 9,18                 |
| 1100 | 7,15         | 7,56         | 7,98         | 7,64        | 7,83        | 9,32                 |
| 1200 | 7,20         | 7,62         | 8,04         | 7,70        | 7,89        | 9,45                 |
| 1300 | 7,24         | 7,67         | 8,11         | 7,76        | 7,94        | 9,58                 |
| 1400 | 7,28         | 7,73         | 8,16         | 7,81        | 7,99        | 9,72                 |
| 1500 | 7,32         | 7,78         | 8,20         | 7,85        | 8,03        | 9,84                 |
| 1600 | 7,36         | 7,82         | 8,24         | 7,90        | 8,08        | 9,96                 |
| 1700 | 7,40         | 7,86         | 8,28         | 7,94        | 8,12        | 10,09                |
| 1800 | 7,45         | 7,91         | 8,33         | 7,98        | 8,15        | 10,20                |
| 1900 | 7,49         | 7,94         | 8,38         | 8,02        | 8,19        | 10,30                |
| 2000 | 7,53         | 7,98         | 8,42         | 8,05        | 8,22        | 10,41                |
| 2100 | 7,57         | 8,01         | 8,45         | 8,09        | 8,26        | 10,52                |
| 2200 | 7,62         | 8,05         | 8,48         | 8,12        | 8,29        | 10,61                |
| 2300 | 7,66         | 8,08         | 8,52         | 8,15        | 8,31        | 10,71                |
| 2400 | 7,70         | 8,10         | 8,56         | 8,18        | 8,34        | 10,79                |
| 2500 | 7,74         | 8,14         | 8,59         | 8,21        | 8,36        | 10,87                |
| 2600 | 7,78         | 8,17         | 8,63         | 8,24        | 8,38        | 10,96                |
| 2700 | 7,81         | 8,19         | 8,65         | 8,46        | 8,40        | 11,03                |
| 2800 | 7,85         | 8,22         | 8,68         | 8,28        | 8,42        | 11,11                |
| 2900 | 7,89         | 8,24         | 8,72         | 8,30        | 8,44        | 11,18                |
| 3000 | 7,92         | 8,26         | 8,76         | 8,32        | 8,45        | 11,23                |



(Продолжение)

| $t$  | $\text{CO}_2$ | $\text{N}_2\text{O}$ | $\text{SO}_2$ | Воздух | $\text{CH}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_2$ |
|------|---------------|----------------------|---------------|--------|---------------|------------------------|------------------------|
| 100  | 9,17          | 9,79                 | 9,74          | 6,96   | 8,73          | 11,45                  | 11,12                  |
| 200  | 9,65          | 10,12                | 10,15         | 7,01   | 9,48          | 12,64                  | 11,79                  |
| 300  | 10,06         | 10,45                | 10,52         | 7,06   | 10,20         | 13,73                  | 12,36                  |
| 400  | 10,40         | 10,74                | 10,84         | 7,13   | 10,88         | 14,76                  | 12,81                  |
| 500  | 10,75         | 11,02                | 11,11         | 7,20   | 11,53         | 15,69                  | 13,21                  |
| 600  | 11,03         | 11,24                | 11,35         | 7,27   | 12,15         | 16,52                  | 13,58                  |
| 700  | 11,28         | 11,50                | 11,55         | 7,34   | 12,74         | 17,26                  | 13,90                  |
| 800  | 11,50         | 11,71                | 11,72         | 7,42   | 13,28         | 18,07                  | 14,22                  |
| 900  | 11,70         | 11,90                | 11,88         | 7,49   | 13,79         | 18,62                  | 14,49                  |
| 1000 | 11,88         | 12,07                | 12,01         | 7,56   | 14,27         | 19,24                  | 14,75                  |
| 1100 | 12,05         | 12,21                | 12,13         | 7,62   |               |                        |                        |
| 1200 | 12,19         | 12,35                | 12,23         | 7,68   |               |                        |                        |
| 1300 | 12,32         | 12,48                | 12,33         | 7,73   |               |                        |                        |
| 1400 | 12,45         | 12,60                | 12,41         | 7,78   |               |                        |                        |
| 1500 | 12,56         | 12,69                | 12,48         | 7,84   |               |                        |                        |
| 1600 | 12,66         | 12,78                | 12,55         | 7,88   |               |                        |                        |
| 1700 | 12,75         | 12,88                | 12,61         | 7,92   |               |                        |                        |
| 1800 | 12,84         | 12,95                | 12,67         | 7,96   |               |                        |                        |
| 1900 | 12,92         | 13,01                | 12,71         | 7,99   |               |                        |                        |
| 2000 | 12,99         | 13,09                | 12,77         | 8,03   |               |                        |                        |
| 2100 | 13,06         | 13,17                | 12,81         | 8,06   |               |                        |                        |
| 2200 | 13,13         | 13,21                | 12,85         | 8,08   |               |                        |                        |
| 2300 | 13,19         | 13,28                | 12,89         | 8,12   |               |                        |                        |
| 2400 | 13,24         | 13,33                | 12,93         | 8,14   |               |                        |                        |
| 2500 | 13,30         | 13,38                | 12,96         | 8,18   |               |                        |                        |
| 2600 | 13,34         | 13,42                | 12,99         | 8,20   |               |                        |                        |
| 2700 | 13,39         | 13,46                | 13,02         | 8,23   |               |                        |                        |
| 2800 | 13,43         | 13,51                | 13,04         | 8,25   |               |                        |                        |
| 2900 | 13,48         | 13,55                | 13,07         | 8,27   |               |                        |                        |
| 3000 | 13,52         | 13,59                | 13,10         | 8,29   |               |                        |                        |

брать  $t=25$ ). Это приводит к ошибкам, лежащим, как правило, в пределах погрешности высокотемпературных значений теплоемкости.

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

### Примеры

1. Найти теоретическую температуру горения окиси углерода с теоретическим количеством воздуха, если начальная температура равна  $25^\circ \text{C}$ ,  $P=1$ , а зависимость  $C_P$  от  $T$  для углекислоты и азота в интервале  $298-2500^\circ \text{K}$  с точностью  $\sim 1-1,5\%$  выражается уравнениями

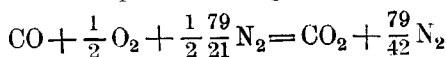
$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2},$$

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

Стандартные теплоты образования  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  соответственно равны  $-26,416$  и  $-94,052$  [В, 423].

Принять, что воздух состоит из  $79\%$  азота и  $21\%$  кислорода (по объему); диссоциацией углекислоты пренебречь.

Решение. Теплота реакции сгорания окиси углерода



в силу адиабатности процесса расходуется на нагревание 1 моля углекислоты и  $\frac{79}{42}$  молей азота. Поэтому

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

или

$$67\,636 = \int_{298}^T (10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT +$$

$$+ \frac{79}{42} \int_{298}^T (6,66 + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT,$$

или

$$67\,636 = 10,55 (T - 298,2) + \frac{2,16 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298,2^2) -$$

$$- 2,04 \cdot 10^5 \left( -\frac{1}{T} + \frac{1}{298,2} \right) + \frac{79}{42} \cdot 6,66 (T - 298,2) +$$

$$+ \frac{79}{42} \cdot 0,51 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298,2^2).$$

После преобразования получим

$$0,0020393T^3 + 23,08T^2 - 75.398T + 204.000 = 0.$$

Теоретическую температуру горения определяем методом подбора.

Примем  $T = 2700$ ; тогда

$$40.139.000 + 168.250.000 - 205.860.000 + 204.000 = 2.733.000 \neq 0.$$

Примем  $T = 2600$ ; тогда

$$35.842.000 + 156.020.000 - 198.240.000 + 204.000 = -6.174.000 \neq 0.$$

Примем  $T = 2650$ ; тогда

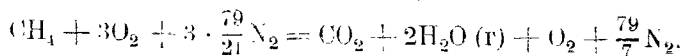
$$37.952.000 + 162.090.000 - 202.050.000 + 204.000 = -1.804.000 \neq 0$$

Интерполяцией находим

$$T \approx 2670.$$

2. Вычислить теоретическую температуру горения метана с 150%-ным избытком воздуха, если температура метана и воздуха равна  $0^\circ$ ; принять  $\Delta H_{273} \approx \Delta H_{298}$  и воспользоваться средними теплоемкостями (см. табл. 3). Стандартная теплота сгорания метана равна — 212 790 [ФХБ, 1].

Решение. Уравнение процесса горения имеет вид



Следовательно

$$\begin{aligned} 212.790 &= (\bar{C}_P)_{\text{CO}_2} (T - 273) + 2(\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} (T - 273) + \\ &+ (\bar{C}_P)_{\text{O}_2} (T - 273) + \frac{79}{7} (\bar{C}_P)_{\text{N}_2} (T - 273) = \\ &= \left[ (\bar{C}_P)_{\text{CO}_2} + 2(\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} + (\bar{C}_P)_{\text{O}_2} + \frac{79}{7} (\bar{C}_P)_{\text{N}_2} \right] \cdot (T - 273). \end{aligned}$$

Задаемся  $t = 1700$ ; тогда

$$\left( 12,75 + 2 \cdot 10,09 + 8,28 + \frac{79}{7} \cdot 7,86 \right) \cdot 1.700 \approx 220.900 \text{ кал},$$

что больше 212 790.

Задаемся  $t = 1600$ ; тогда

$$\left( 12,66 + 2 \cdot 9,96 + 8,24 + \frac{79}{7} \cdot 7,82 \right) \cdot 1.600 \approx 206.500 \text{ кал},$$

что меньше 212 790.

Линейной интерполяцией находим

$$t = 1642.$$

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

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

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

Решение. В этом случае уравнение теплового баланса примет вид

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

где  $\bar{C}_P$  — средние теплоемкости в соответствующем температурном интервале.

Расчет по этому уравнению сложен, так как если величины, входящие в уравнение (II, 20), могут быть заимствованы непосредственно из таблиц, то здесь необходим подсчет  $Q_T$  и величин  $(\bar{C}_P)_i (t - t_i)$  для всех веществ.

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

Найти:

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

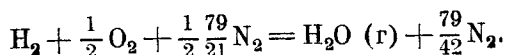
Теплота образования паров воды при  $t = 25$  и  $P = 1$  равна — 57,798 ккал/моль [В, 423].

Для упрощения вести расчет на средние теплоемкости (см. табл. 3) и считать компоненты реакции идеальными газами.

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

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

Эта теплота расходуется на подогрев продуктов реакции



Так как взрыв является процессом адиабатным, то

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

или

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

Задаемся  $t = 2825$ ; тогда в соответствии с данными, приведенными в табл. 3

$$(11,11 - 1,987) 2800 + \frac{79}{42} (8,22 - 1,987) 2800 = 58\,380.$$

Задаемся  $t = 2725$ ; тогда:

$$(11,23 - 1,987) 2700 + \frac{79}{42} (8,26 - 1,987) 2700 = 57\,500.$$

что приблизительно равно 56 850.

Следовательно,  $T \approx 3000$ .

Дальнейшее уточнение нецелесообразно, так как результат является первым приближением: при  $T = 3000$  степень диссоциации водяного пара составляет около 16%.<sup>0</sup>

2) В соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона

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

Так как

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

то

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

где индексы „1“ и „2“ соответствуют исходному и конечному состояниям (до и после взрыва).

Следовательно

$$P_2 = P_1 \frac{\sum n_2}{\sum n_1} \cdot \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot \frac{1 + \frac{79}{42}}{1 + \frac{1}{2} + \frac{79}{42}} \cdot \frac{3070}{298} = \frac{1 + 1,881}{1 + 0,5 + 1,881} \cdot \frac{3070}{298} \approx 8,8.$$

### Задачи

1. Определить приблизительное значение теоретической температуры горения окиси углерода с теоретическим количеством воздуха, если начальная температура равна  $25^\circ\text{C}$  и  $P = 1$ . Для расчета воспользоваться таблицами средних теплоемкостей. Диссоциацией углекислоты пренебречь. Принять, что воздух состоит из  $21^{0}/_{100}$  кислорода и  $79^{0}/_{100}$  азота (по объему).

Результат расчета сравнить с результатом решения примера 1.

2. Насколько изменится температура горения, найденная при решении примера 2, если считать, что вследствие неполноты сгорания и потерь на излучение, используется примерно  $80^{0}/_{100}$  теплоты?

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

4. До какой температуры следует подогреть метан и воздух, чтобы в условия примера 2 теоретическая температура горения была бы равна  $2000^\circ\text{C}$ ?

5. Насколько изменится теоретическая температура горения для случая, рассмотренного в примере 2, если поступающий воздух обогащен кислородом до  $30^{0}/_{100}$  по объему?

### 5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

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

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

в котором  $\Delta C$  — разность сумм теплоемкостей ( $C_P$  или  $C_V$ ) продуктов реакции и исходных веществ, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов.

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

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

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

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

Здесь  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta c'$  — разность сумм соответствующих коэффициентов в уравнениях теплоемкостей для продуктов реакции и

исходных веществ (взятая с учетом стехиометрических коэффициентов), причем величины  $\Delta c$  распространяются на те вещества, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 8), а  $\Delta c'$  — на те вещества, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 9).

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

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

в котором  $\Delta H_0$  — константа интегрирования.

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

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

Для расчета  $\Delta H$  надо располагать:

- 1) зависимостью теплоемкости от температуры для всех реагентов;
- 2) тепловым эффектом реакции при одной температуре, например, стандартным тепловым эффектом  $\Delta H_{298}$ , причем как данный, так и определяемый тепловые эффекты должны относиться к тому температурному интервалу, в котором справедливы уравнения  $C_p = \varphi(T)$ .

Расчет можно производить аналитически или графически. Когда алгебраическое выражение для  $C_p = \varphi(T)$  неизвестно или подбирается с трудом, предпочтительнее определить второй член правой части уравнения (II, 22) графическим интегрированием.

Другие методы расчета зависимости тепловых эффектов химических реакций от температуры рассмотрены в главе IX. (Влияние температуры на теплоты фазовых превращений изложено в гл. V.)

### Примеры

1. М. М. Попов, К. Г. Хомяков, Н. Н. Федосьев и П. К. Широких [Записки МГУ, 2, 167 (1934)] нашли следующие значения теплот растворения 1 моля KCl в 200 молях воды при  $P = 1$ :

|                      |      |      |
|----------------------|------|------|
| $t$ . . . . .        | 21   | 23   |
| $\Delta H$ . . . . . | 4339 | 4260 |

Определить  $\Delta H_{298}$  и сравнить с величиной 4194, рекомендованной К. П. Мищенко и Ю. Я. Каганович в качестве калориметрического стандарта [ЖПХ, 22, 1078 (1949)].

Решение. Так как температурный интервал, в котором измеряется тепловой эффект, очень мал, то можно считать температурный коэффициент теплового эффекта  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P$ , равным величине

$$\frac{\Delta H_{t_2} - \Delta H_{t_1}}{t_2 - t_1}; \text{ тогда в соответствии с уравнением (II, 21)}$$

$$\Delta C_p = \frac{4260 - 4339}{23 - 21} = -39,5,$$

откуда по уравнению (II, 22)

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

Найденное значение  $\Delta H_{298}$  отличается от величины, приведенной в условии примера, на 13 кал (0,31%).

2. Теплота гидрирования 1-бутена при 82°C равна — 30 341 [ФХК, 1, 181]. Теплоемкости реагентов при 298,2 и 400°K соответственно равны [В, 419, 418]:

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

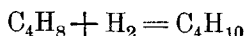
Найти  $\Delta H_{298}$ , приняв

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

Результат решения сопоставить с вычисленным по теплотам образования, если

$$(\Delta H_{\text{обр.}})_{C_4H_{10}} = -29\,812 \quad \text{и} \quad (\Delta H_{\text{обр.}})_{C_4H_8} = 280 \quad [\text{В, 424, 426}].$$

Решение. Для реакции



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

и

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

поэтому

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

Тогда в соответствии с уравнением (II, 22)

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

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

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

3. Теплоты образования газообразных ацетилена и бензола соответственно равны [В, 430, 432]:

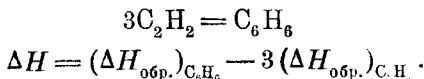
|                     |           |        |        |        |        |        |
|---------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T$                 | . . . . . | 1 000  | 1 100  | 1 200  | 1 300  | 1 400  |
| $\Delta H_{C_2H_2}$ | . . . . . | 53 304 | 53 151 | 53 003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



Найти теплоемкость паров бензола при  $T = 1200$ , если при этой температуре  $(C_P)_{C_6H_6} = 16,744$  [В, 421].

Результат расчета сопоставить с точной величиной  $C'_P = 53,860$  [В, 421].

Решение. По закону Гесса для реакции



Вычисляем значения  $\Delta H$ ; результаты вычисления сводим в таблицу:

| $T$        | 1 000    | 1 100    | 1 200    | 1 300    | 1 400    |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\Delta H$ | —145 094 | —144 829 | —144 489 | —144 103 | —143 684 |

Далее строим график в координатах  $\Delta H = \varphi(T)$  и графическим дифференцированием находим, что при  $T = 1200$

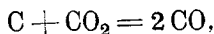
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 3,6.$$

Следовательно, при  $T = 1200$

$$(C_P)_{C_6H_6} - 3(C_P)_{C_2H_2} = 3,6 \quad \text{и} \quad (C_P)_{C_6H_6} = 3 \cdot 16,744 + 3,6 = 53,83,$$

что отличается от точной величины на 0,06%.

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



если теплоты сгорания  $C$  и  $CO$  соответственно равны —94 052 и —67 636 [В, 423], а зависимость теплоемкости от температуры передается следующими уравнениями:

$$(C_P)_C = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T^2} \quad [\text{ТК, 971}],$$

$$(C_P)_{CO_2} = 6,369 + 10,100 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,405 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

и

$$(C_P)_{CO} = 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,459 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{Кар, 514}];$$

2) вычислить  $\Delta H_{1000}$  и сравнить результат расчета с наиболее точным значением  $\Delta H_{1000} = 40 781$  [В, 423].

Решение. 1) Для рассматриваемой реакции

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

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

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

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

Поэтому в соответствии с уравнением (II, 23)

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

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

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

Затем по уравнению (II, 24) вычисляем постоянную интегрирования  $\Delta H_0$ :

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

откуда

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

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

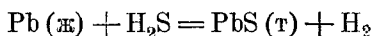
$$\Delta H = 40\,938 + 3,458 \cdot T - 4,2675 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0,829 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T}.$$

2) По выведенному уравнению находим

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

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

5. Найти зависимость теплоты реакции



от температуры и вычислить  $\Delta H_{1223}$ , если:

$$(C_P)_{\text{Pb}}^{\tau} = 5,72 + 2,08 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [TK, 972]},$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{S}} = 7,00 + 3,75 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [TK, 959]},$$

$$(C_P)_{\text{PbS}}^{\tau} = 10,63 + 4,61 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [TK, 972]},$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,65 + 0,69 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [TK, 959]},$$

$$(\Delta H_{298})_{\text{PbS}} = -22\,500 \text{ [TK, 399]}; (\Delta H_{298})_{\text{H}_2\text{S}} = -4800 \text{ [TK, 362]},$$

$$(T_{\text{пл}})_{\text{Pb}} = 600,5; (\Delta H_{\text{пл}})_{\text{Pb}} = 1224; (C_P)_{\text{Pb}}^{\kappa} = 6,8 \text{ [TK, 972]}.$$

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

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

и

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

Так как

$$\Delta H_{298} = -22\,500 - (-4800) = -17\,700.$$

то

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

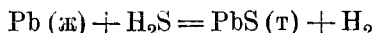
Следовательно, для реакции взаимодействия водорода с твердым свинцом

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

В точке плавления свинца

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

Поэтому для реакции



в соответствии с законом Гесса

$$\Delta H_{600,5} = -16\,400 + (-1224) = -17\,620.$$

Для этой реакции

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

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

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

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

Поэтому для реакции взаимодействия сероводорода с жидким свинцом

$$\Delta H = -19\,990 + 3,48 \cdot T + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2,$$

откуда

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

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

### Задачи

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

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

2. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников [ГК, 3] предложили выражать зависимость теплоты образования сернистой ртuti от температуры в интервале  $0 \div 98^\circ\text{C}$  уравнением

$$\Delta H = -10\,393 - 4,627T + 15,9 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 18,49 \cdot 10^{-6} \cdot T^3,$$

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

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

Результаты расчета сопоставить с экспериментальной величиной, равной 6,52 [В. Я. Курбатов, ЖРФХО, 34, 659 (1902)].

3. Зависимость молярной теплоемкости от температуры для метана, водяного пара, окиси углерода и водорода выражается следующими данными [В]:

|                                          |       |        |        |        |
|------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| $T$ . . . . .                            | 900   | 1100   | 1300   | 1500   |
| $(C_p)_{\text{OH}_2}$ . . . . .          | 16,21 | 18,09  | 19,57  | 20,71  |
| $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^g$ . . . . . | 9,559 | 10,172 | 10,479 | 11,263 |
| $(C_p)_{\text{CO}}$ . . . . .            | 7,787 | 8,058  | 8,265  | 8,419  |
| $(C_p)_{\text{H}_2}$ . . . . .           | 7,139 | 7,308  | 7,505  | 7,713  |

Найти температуру, при которой  $\Delta H$  реакции конверсии метана до окиси углерода и водорода не зависит от температуры.

4. На основании экспериментальных данных по зависимости  $C_p$  от температуры А. А. Введенский предложил следующие эмпирические уравнения для этана, этилена и водорода [В]:

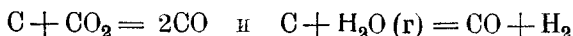
$$(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,62 + 42,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 139,0 \cdot 10^{-7} \cdot T^2;$$

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

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

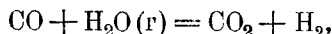
Увеличивается или уменьшается тепловой эффект реакции гидрирования этилена с температурой в интервале  $T = 300 - 1000$ ? Каков темп изменения его с температурой?

5. Для реакций



$\Delta H_{500}$  соответственно равны 41 501 и 31 981 [В].

Найти  $\Delta H_{1000}$  для реакции



если

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

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

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

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

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

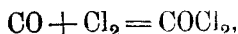
$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,79 + 0,98 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,11 \cdot 10^6}{T^2};$$

$$(C_P)_{\text{Cl}_2} = 8,82 + 0,06 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,68 \cdot 10^6}{T^2};$$

$$(C_P)_{\text{COCl}_2} = 13,61 + 3,46 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,91 \cdot 10^6}{T^2}.$$

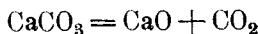
Стандартные теплоты образования окиси углерода и фосгена соответственно равны — 26 416 и — 53 500 кал/моль [Кар].

Найти  $(Q_P)_{600}$  для реакции



считая реагенты идеальными газами.

7. Теплота диссоциации карбоната кальция



при  $t = 900$  равна 42 560 кал/моль [ТК].

Теплоемкости реагентов равны [ТК]:

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

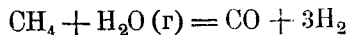
$$(C_P)_{\text{CaO}} = 11,87 + 0,767 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,646 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,169 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

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

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

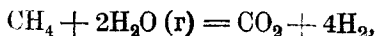
8. Тепловой эффект реакции



при  $T = 298$  равен 49 271 [В]. Найти графическим путем  $\Delta H_{1000}$ , если зависимость теплоемкости реагентов от температуры выражается следующими данными [В]:

|                                  |       |       |        |        |       |       |        |
|----------------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| $T$ . . . . .                    | 298   | 400   | 500    | 600    | 800   | 1000  | 1200   |
| $(C_P)_{\text{CH}_4}$ . .        | 8,536 | 9,736 | 11,139 | 12,546 | 15,10 | 17,21 | 18,88  |
| $(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}$ . . | 8,025 | 8,185 | 8,415  | 8,677  | 9,254 | 9,869 | 10,468 |
| $(C_P)_{\text{CO}}$ . .          | 6,965 | 7,013 | 7,120  | 7,276  | 7,624 | 7,932 | 8,167  |
| $(C_P)_{\text{H}_2}$ . .         | 6,892 | 6,974 | 6,993  | 7,008  | 7,078 | 7,217 | 7,404  |

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



если

$$\Delta H_{298} = 39\,433 \text{ [В]}$$

и

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

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

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

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

2) Рассчитать  $\Delta H_{1000}$ , пользуясь: а) точным уравнением  $\Delta H = \varphi(T)$ ; б) средними значениями  $\bar{C}_P$  в интервале  $T = 273,2 \div 1000$  (табл. 3, стр. 49) и в) величинами  $(C_P)_{298}$  [В]:

|                       |               |                      |               |              |
|-----------------------|---------------|----------------------|---------------|--------------|
| Газ . . . .           | $\text{CH}_4$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CO}_2$ | $\text{H}_2$ |
| $(C_P)_{298}$ . . . . | 8,536         | 8,025                | 8,874         | 6,892        |

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

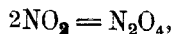
10. Зависимость теплосодержания двуокиси азота и азотноватого ангидрида ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) от температуры выражается следующими уравнениями:

$$(H_T - H_{298})_{\text{NO}_2} = 10,62T + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{1,61 \cdot 10^5}{T} - 3690$$

и

$$(H_T - H_{298})_{\text{N}_2\text{O}_4} = 20,05T + 4,75 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{3,56 \cdot 10^5}{T} - 7594.$$

Найти  $\Delta H_{400}$  для реакции



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

## ГЛАВА III

### ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 1. ЭНТРОПИЯ

Энтропия определяется уравнением

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

где  $\delta Q$  равно элементарному количеству теплоты, поглощенной в обратимом процессе. Из сочетания уравнения (III, 1) с дифференциальными уравнениями, выражающими первое начало, получим соответственно

$$dU = T dS - P dV \quad (\text{III}, 2)$$

и

$$dH = T dS + V dP. \quad (\text{III}, 3)$$

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

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

при переменных  $P$  и  $T$

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

наконец, при переменных  $P$  и  $V$

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

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

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

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

II

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

а из уравнения (III, 5), что

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

II

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

В зависимости от свойств объекта, к которому прилагаются общие уравнения (III, 4), (III, 5) и (III, 6), они приобретают тот или иной вид. Так, для идеального газа уравнения (III, 4—6) в согласии с уравнением Менделеева-Клапейрона превращаются соответственно в

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

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

II

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

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

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

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

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

где  $S_2$  и  $S_1$  — молярные (или удельные) энтропии получающейся и исходной фаз;

$Q$  и  $T$  — теплота (молярная или соответственно удельная) и температура при данном фазовом превращении.

Если же, например, протекает обратимый адиабатный процесс, то

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



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

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

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

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

Если система претерпевает необратимое превращение, то в уравнениях (III, 1—16) знак  $=$  превращается в знак  $>$ ; так, для необратимого изотермического процесса

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

для необратимого адиабатного процесса

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

Поэтому, перенеся приведенные рассуждения с процессов обратимых на необратимые, в соответствии с уравнением (III, 19) получим для системы в целом

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

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

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

О расчете абсолютных значений энтропий см. главу IX (стр. 262, сл.).

### Примеры

1. Показать с помощью уравнений (III, 2) и (III, 4), что

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

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

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

Поэтому

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

откуда при  $U = \text{const}$

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

2. Показать, что

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

Решение. Из уравнения (III, 2) следует, что

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

или в соответствии с уравнением (III, 8)

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

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

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

Решение. 1) Дифференцируя уравнение (III, 8) по  $T$  при  $V = \text{const}$ , получаем

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

или

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

или в соответствии с уравнением (III, 7)

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

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

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

или искомое уравнение.

3) К тому же результату приводит уравнение, найденное при решении примера 2. Действительно, так как

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T},$$

то в соответствии с уравнениями

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

получаем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \right\}_V = \\ &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \end{aligned}$$

4. Показать с помощью уравнений (III, 7) и (III, 8), что

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

где коэффициент давления

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

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

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

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

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

откуда

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

или

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

5. Вычислить изменение энтропии при парообразовании 1 моля хлористого этила, если, по исследованиям В. Я. Курбатова, при  $t = 12,3$   $\Delta H_{\text{пар.}} = 90,0$  кал/г [К, 100].

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

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

или

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

**6.** Зависимость плотности треххлористой сурьмы от температуры, по исследованиям Н. С. Курнакова, С. И. Перльмутера и Ф. П. Канова [Ежегодник Петербургского политехнического института, 24, 399 (1915)], в интервале  $t = 75 - 150$  выражается уравнением

$$\rho \text{ (г/мл)} = 2,8131 - 0,001636 t - 0,0532 t^2.$$

Найти возрастание энтропии 1 моля треххлористой сурьмы на единицу давления при  $t = 100$ .

**Решение.** Так как

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

то

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

Следовательно

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{t=100} = 0,002276 \text{ мл/г} \cdot \text{град} = 228,13 \cdot 0,002276 = 0,5192.$$

В соответствии с уравнением (III, 10)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{t=100} = -0,5192 \text{ мл/моль} \cdot \text{град}.$$

**7.** На основании данных, полученных М. М. Поповым, С. М. Скуратовым и И. Н. Никоновой [ЖОХ, 10, 2017 (1940)], молярная теплоемкость бромистого калия в интервале  $T = 293 - 923$  выражается уравнением

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

Найти изменение энтропии 1 моля KBr при нагревании его от  $T_1 = 298,2$  до  $T_2 = 500$ .

**Решение.** В соответствии с уравнением (III, 9)

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

или

$$S_{500} - S_{298,2} = \int_{298,2}^{500} (11,56 + 3,32 \cdot 10^{-5} \cdot T) \frac{dT}{T} =$$

$$= 11,56 \cdot 2,303 \lg \frac{500}{298,2} + 3,32 \cdot 10^{-5} (500 - 298,2) = 6,65.$$

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

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

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

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

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

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

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

Решение. Хотя процесс диффузии необратим, но для расчета  $\Delta S$  мысленно проводим его обратимо. Тогда, в силу изотермичности процесса, в соответствии с уравнением (III, 11) получим

$$\Delta S = R n_1 \ln \frac{V}{V_1} + R n_2 \ln \frac{V}{V_2} = 4,575 (1 \lg 2 + 1 \lg 2) = 2,754.$$

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

Найти изменение энтропии в системе „газ + тепловой источник“.

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

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

На эту величину она изменится и при фактическом (необратимом) расширении; поэтому для системы в целом

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

**11.** Найти изменение энтропии при переходе 100 кал теплоты от тела с температурой в  $150^{\circ}\text{C}$  к телу с температурой в  $50^{\circ}\text{C}$ .

**Решение.** Процесс передачи теплоты необратим; для расчета  $\Delta S$  его нужно провести обратимо. Для этого проведем его в обратимом цикле Карно, в котором теплоотдатчик будет иметь температуру  $150^{\circ}\text{C}$ , а теплоприемник  $50^{\circ}\text{C}$ .

Изменение энтропии будет равно:

для теплоотдатчика

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

для теплоприемника

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

Следовательно

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

Расчет можно осуществить и другим путем. Пусть поступившие из теплоотдатчика в теплоприемник 100 кал возвращаются с помощью обратного обратимого цикла Карно. Тогда в каждом тепловом источнике энтропия изменится на

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

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

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

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

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

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

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

$$R \ln \frac{P}{P_0}.$$

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

$$Mgh,$$

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

$$\frac{Mgh}{T}.$$

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

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

**13.** Найти изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденного бензола при  $t = -5$ , если при  $t = 5$   $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2370$ ;  $(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} = 30,3$ ;  $(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{т}} = 29,3$  [ТЭС, 7, 292, 303].

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

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

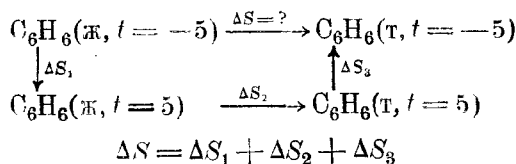
откуда

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

Так как процесс необратим, то

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

Мысленно проводим процесс обратимо в три стадии:



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

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

(Для системы „бензол + тепловой источник“

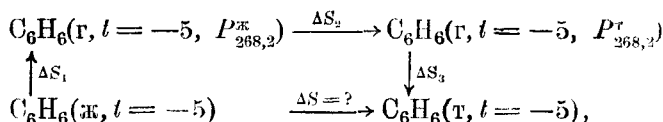
$$\Delta S = -8,48 + \frac{2360}{268,2} = 0,31.)$$

**14.** Пользуясь значением  $\Delta S$ , найденным при решении примера 13, определить давление насыщенного пара над переохлажденным жидким бензолом при  $t = -5$ , если  $P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{т}}$  при  $t = -5$  равно при-

мерно 17,1 мм\* [ТЭС, 5, 361]. Результат расчета сопоставить с величиной, найденной по уравнению

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

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



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

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

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

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

В соответствии с результатом решения примера 13

$$-8,48 = -4,575 \lg \frac{17,1}{P_{268,2}^{\text{ж}}} + \frac{-2360}{268,2}$$

или

$$-8,48 = -4,575 \lg 17,1 + 4,575 \lg P_{268,2}^{\text{ж}} - \frac{2360}{268,2}$$

или

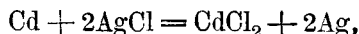
$$\lg P_{268,2}^{\text{ж}} = \frac{-8,48 + 5,641 + 8,799}{4,575} = \frac{5,96}{4,575} = 1,3028 \text{ и } P_{268,2}^{\text{ж}} \approx 20,08 \text{ мм.}$$

По приведенному в условии настоящего примера уравнению

$$\lg P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} (\text{мм}) \approx 7,0664 - \frac{1298}{230 + (-5)} = 1,2975 \text{ и } P_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} \approx 19,84,$$

что отличается от найденной величины на  $1,2^\circ$ .

15. Найти изменение энтропии для реакции



если проведению ее в гальваническом элементе при  $P = 1$  и  $t = 25$  в условиях, когда э. д. с. элемента компенсируется приложенной извне, отвечает  $E = 0,6753$  вольта. Стандартные теплоты образова-

\* мм — везде мм рт. ст.



ния хлористых кадмия и серебра соответственно равны — 93 100 и — 30 300 *кал/моль* [ТК, 410, 423].

Решение. Тепловой эффект реакции в соответствии с законом Гесса равен

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

Так как реакция необратима, то

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

Для расчета  $\Delta S_{\text{рабоч. сист.}}$  необходимо реакцию провести обратимо. Процесс будет практически обратимым в условиях компенсации э. д. с. источника противозлектродвижущей силой. Проведя реакцию в гальваническом элементе, мы получили бы максимальную работу

$$A_{\text{макс.}} = 2 \cdot 0,6753 \cdot 23\,066 = 31\,150.$$

Так как  $\Delta H$  не зависит от пути процесса, то и при обратимом процессе оно будет той же величиной; поэтому

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

т. е. в процессе взаимодействия кадмия с хлористым серебром энтропия уменьшается на 4,527 *кал/моль · град* (независимо от того, протекает ли реакция обратимо или необратимо).

16. Проверить соответствие данных для водяного пара [Вук] уравнению

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

которое получается из уравнения (III,2). Принять  $P = 92$  *кг/см<sup>2</sup>*,  $t = 401$ ,  $S = 1,500$  *ккал/кг · град* и  $V = 0,03$  *м<sup>3</sup>/кг*.

Решение. Линейной интерполяцией по таблицам Вукаловича [Вук, 61—66] получаем:

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

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

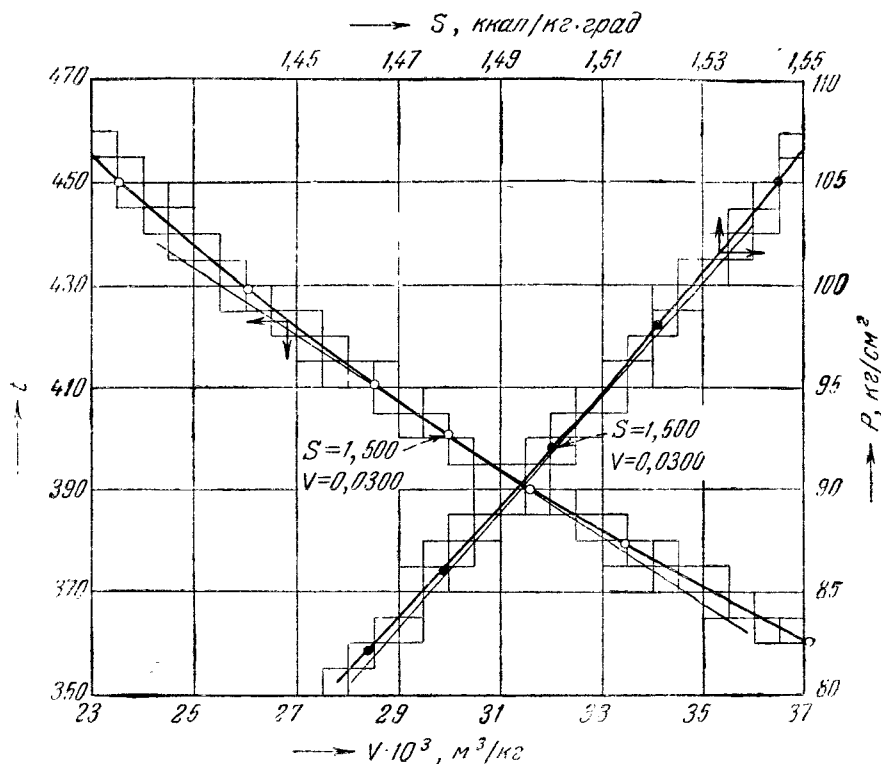


Рис. 6.

Графическим дифференцированием находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{440 - 361}{0,024 - 0,036} = -\frac{79}{0,012} = -6580 \text{ град} \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^3$$

и

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V &= \frac{103 - 80,5}{1,540 - 1,460} = \frac{22,5}{0,080} = 281 \text{ град} \cdot \text{кг}^2 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{ккал} = \\ &= \frac{281 \cdot 1000}{1,033 \cdot 41,293} = 6590 \text{ град} \cdot \text{кг} / \text{м}^3. \end{aligned}$$

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

Задачи

1. Показать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}.$$

2. Показать, что

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

3. Показать с помощью уравнений (III,3), (III,7) и (III,8), что

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

4. Пользуясь уравнением, выведенным в примере 3, показать, что изохорная теплоемкость идеального газа при его изотермическом расширении (или сжатии) не зависит от объема.

5. 1) Доказать справедливость соотношения

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

Показать, что из найденного соотношения и уравнения

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

вытекает уравнение

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

выражающее зависимость изобарной теплоемкости от давления в изотермическом процессе.

Можно ли вывести последнее уравнение из уравнений (III,10) и (III,9) или же непосредственно из уравнения (III,5)?

2) Как изменится  $C_P$  при изотермическом сжатии идеального газа?

6. Связь между  $C_P$  и  $C_V$  может быть выражена уравнением

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

Пользуясь уравнением, выведенным при решении примера 2 и задачи 5, показать справедливость следующих соотношений:

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

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

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

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

7. 1) Какое из уравнений, выведенных при решении задачи 6, можно непосредственно преобразовать в уравнение

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 T V}{\beta},$$

в котором  $\alpha$  — коэффициент расширяемости, равный  $\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ , и  $\beta$  — коэффициент сжимаемости, равный  $-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ?

2) При  $t = 0$  найти  $\frac{C_P}{C_V}$  для жидкого хлорбензола, если для него

$$\alpha = 9534 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad \beta = 643 \cdot 10^{-7}$$

[Е. В. Бироя, ЖРФХО, 40, 239 (1908); 44, 65 (1912)];

$$(C_P)_{t=0} = 33,63 \quad \text{и} \quad \rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^* = 1,12782 \text{ г/мл} [\text{ТЭС}, 5].$$

8. Показать с помощью уравнений (III,9) и (III,10), что

$$C_P = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S, \quad (a)$$

а на основании результатов решения примера 4, что

$$\frac{C_V}{C_P} = \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}. \quad (б)$$

9. Показать, что из формулы (a), выведенной при решении задачи 8, следует, что для идеального газа

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}},$$

где  $k = \frac{C_P}{C_V}$ .

10. Плотность жидкой серной кислоты в интервале  $0 - 76^\circ\text{C}$  по исследованиям Д. И. Менделеева выражается уравнением

$$\rho^{\text{ж}} (\text{г/мл}) = 1,854 - 0,00098t.$$

Найти с помощью уравнения (а), выведенного при решении задачи 8, каким изменением температуры сопровождалось бы мгновенное повышение давления (на  $1 \text{ атм}$ ) при  $t = 25^\circ\text{C}$ , если удельная теплоемкость серной кислоты в интервале  $10 - 45^\circ\text{C}$  выражается уравнением

$$C_p = 0,339 + 0,00038t$$

[О. Хоуген и К. Ватсон, Физико-химические расчеты в технике, Госхимиздат, 1941, стр. 131].

11. Зависимость плотности воды от температуры выражается следующими данными:

|                         |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t$ . . . .             | 40     | 50     | 60     | 70     | 80     | 90     |
| $\rho, \text{г/мл}$ . . | 0,9922 | 0,9881 | 0,9832 | 0,9778 | 0,9718 | 0,9653 |

Воспользовавшись уравнением (а), найденным при решении задачи 8, определить изменение температуры воды при адиабатном увеличении давления на нее от  $P_1 = 1$  до  $P_2 = 100$ , если  $t = 65$  (влиянием  $P$  на  $\rho$  пренебречь).

Необходимые для расчета значения  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  найти графическим дифференцированием. (Рекомендуемый масштаб:  $1^\circ = 3 \text{ мм}$ ,  $0,01 \frac{\text{мм}}{\text{г}} = 50 \text{ мм}$ .)

12. Определить изменение энтропии при плавлении  $1 \text{ г-атома}$  сурьмы, если

$$t_{\text{пл.}} = 630 \text{ и } \Delta H_{\text{пл.}} = 485$$

[Ш. Н. Лащенко, ЖРФХО, 46, 311 (1914)].

13. Чему равно изменение энтропии при возгонке циклогексана, если

$$(\Delta H_{\text{пл.}})_{280} = 628 \text{ и } (\Delta H_{\text{пар.}})_{298} = 7983$$

[ФХК, 1]? Расчет вести на среднюю температуру.

14. Найти возрастание энтропии пропана на единицу объема при  $t = -47,75$ , если зависимость температуры кипения от давления выражается предложенным М. Д. Тиличевым [ФХК, 2] уравнением

$$\lg P (\text{мм}) = 6,85658 - \frac{798,456}{248,581 + t}.$$

15. Найти  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{500}$  для хлористого кобальта, если его молярная теплоемкость выражается уравнением

$$C_p = 14,41 + 14,60 \cdot 10^{-3} T,$$

которое было предложено А. Н. Крестовниковым и Г. А. Каретниковым [ЖОХ, 7, 6(1927)].

16. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г сернистого никеля от 20 до 80°С, если, по исследованиям Егорова и Г. А. Каретникова, средняя теплоемкость его в интервале 15—100° равна  $\sim 11,33$  кал/г-атом [ГК, 3].

17. Показать, что если зависимость  $C_p$  от  $T$  выражается уравнением (II,9), то зависимость  $S$  от  $T$  выражается уравнением

$$S_{T_2} - S_{T_1} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c'}{2} \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right).$$

18. Считая окись углерода идеальным газом, найти ее молярную энтропию при  $t = 200$  и  $P = 50$ , если ее энтропия при  $t = 25$  и  $P = 1$  равна 47,32 [Кар, 512], а зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением [Кар]

$$C_p = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-8} T.$$

19. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г-моля сернистого кадмия от  $t_1 = -100$  до  $t_2 = 0$ , если для зависимости теплоемкости от температуры в интервале 138—299°К Я. М. Герасимов и А. Н. Крестовников [ГК, 3] предложили уравнение

$$C_p = 3,53 + 5,31 \cdot 10^{-8} T - 7,0 \cdot 10^{-5} T^2.$$

20. По В. Я. Курбатову [К], теплоемкость о-хлортолуола имеет следующие значения:

|                      |        |        |        |        |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| $t$ . . . .          | 77,7   | 99,5   | 118,5  | 145    |
| $C$ , кал/г · град . | 0,3503 | 0,3595 | 0,3654 | 0,3756 |

Найти изменение энтропии при изобарном нагревании 1 моля о-хлортолуола от  $t_1 = 90$  до  $t_2 = 130$ .

21. Показать, что изменение энтропии, вызванное изобарным повышением температуры от  $T_1 = 298,2$  до  $T_2$ , может быть выражено уравнением

$$S_T - S_{298} = \frac{H_T - H_{298}}{T} + \int_{298}^T \frac{H_T - H_{298}}{T^2} dT.$$

Каким образом воспользоваться этим уравнением для расчета величины  $S_T - S_{298}$  по зависимости  $H_T - H_{298}$  от  $T$ ?

22. На основании значений теплоемкости хлористого кадмия, полученных при высокой температуре А. Н. Крестовниковым и

Г. А. Каретниковым [ЖФХ, 7, 104 (1936)], зависимость молярного теплосодержания хлористого кадмия от температуры выражается следующими данными:

|                     |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T$ . . . . .       | 400   | 500   | 600   | 700   | 800   |
| $H_T - H_{298}$ . . | 1 780 | 3 720 | 5 750 | 7 840 | 9 990 |

Найти изменение энтропии при нагревании 1 моля хлористого кадмия от  $T_1 = 298,2$  до  $T_2 = 800$ .

Для расчета воспользоваться уравнением, выведенным при решении предыдущей задачи.

23. Найти изменение энтропии при нагревании 1 *г-атома* кадмия от  $t_1 = 25$  до  $t_2 = 727$ , если

$$t_{пл.} = 321, \quad \Delta H_{пл.} = 1\,460, \quad (C_P)_{Cd}^{\text{ж}} = 5,46 + 2,466 \cdot 10^{-3} T, \\ (C_P)_{Cd}^{\text{к}} = 7,13 \text{ [ТК]}.$$

24. 1 моль идеального газа, занимающий в данных условиях объем в 20 л, изотермически расширяется. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное 9,15?

25. Насколько изменится энтропия в процессе изотермического перевода 10 г криптона от  $V_1 = 50$  л и  $P_1 = 1$  до  $V_2 = 200$  л и  $P_2 = 0,5$ , если считать криптон идеальным газом?

26. 11,2 л азота нагреваются от  $t_1 = 0$  до  $t_2 = 50$ ; одновременно давление уменьшается с  $P_1 = 1$  до  $P_2 = 0,01$ . Найти изменение энтропии, если  $C_P \approx 7,0$  (азот считать идеальным газом).

27. Найти изменение энтропии при изотермическом ( $t_{н. т. к.} = 80$ ) сжатии паров бензола от  $P = 0,4$  до  $P_2 = 1$  с последующими конденсацией и охлаждением жидкого бензола до  $t = 60$ , если по данным В. Я. Курбатова

$$(\Delta H_{пар.})_{н. т. к.} = 7\,380 \text{ (ФХК, 1)} \text{ и } (C_P)_{C_6H_6} \approx 0,43 \text{ кал/г} \cdot \text{град [К]}.$$

Пары бензола считать идеальным газом.

28. Показать, что при изотермическом смешении идеальных газов, находящихся под давлением  $P$ , энтропия меняется на

$$-R \sum N_i \ln N_i,$$

где  $N_i$  — молярная доля  $i$ -того компонента смеси.

29. Найти изменение энтропии при смешении 1 л водорода с 0,5 л метана, если компоненты смеси и образующаяся смесь находятся при  $t = 25$  и  $P = 0,9$  и подчиняются законам идеальных газов.

**30.** Найти изменение энтропии в процессе разделения 1 моля идеальной газовой смеси на компоненты (при постоянных  $P$  и  $T$ ).

**31.** Найти изменение энтропии при дросселировании 1 кг идеального газа при  $t = 25$  от  $P_1 = 5$  до  $P_2 = 1$ .

**32.** Найти изменение энтропии в изолированной системе при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от  $V_1 = 50$  л до  $V_2 = 100$  л для случаев:

- 1) обратимого расширения;
- 2) расширения в пустоту;
- 3) расширения, при котором производится 50% от максимально возможной работы.

**33.** В сосуд, содержащий 1 л воды при  $t = 20$ , погружена железная пластинка весом в 10 г, нагретая до  $200^\circ \text{C}$ . Чему равно изменение энтропии, если

$$(C_P)_{\text{Fe}} = 6,1 \quad \text{и} \quad (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = 18,0?$$

**34.** Найти изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при  $t_1 = 80$  с 10 кг воды при  $t_2 = 20$ . Теплоемкость воды считать постоянной и равной единице. Влиянием температуры на энтропию и теплоемкость пренебречь.

Произвести тот же расчет с помощью таблиц Вукаловича [Вук].

**35.** Имеется два тепловых источника, температуры которых соответственно равны  $400$  и  $300^\circ \text{K}$ , а теплоемкость 25 и 30.

- 1) Найти работу при обратимом выравнивании температур.
- 2) Чему была бы равна температура, если бы процесс протекал необратимо (считать теплоемкости постоянными величинами)?

**36.** Найти изменение энтропии при соприкосновении содержащего двух сосудов, в одном из которых находится 0,5 моля жидкого бензола в равновесии с 0,5 моля твердого бензола, а в другом — 0,8 моля воды и 0,2 моля льда, если сосуды заключены в адиабатную оболочку. Необходимые для расчета данные приводятся ниже.

| Вещество                     | $t_{\text{пл.}}$ | $C_P^{\text{ж}}$ | $C_P^{\text{т}}$ | $\Delta H_{\text{пл.}}$ |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_6$ . . . | 5,5              |                  | 29,35            | 2 850                   |
| $\text{H}_2\text{O}$ . . . . | 0                | 18,03            |                  | 1 436                   |

**37.** Найти изменение энтропии в процессе конденсации 1 моля переохлажденного водяного пара при  $P = 1$  и  $t = 25$ . Расчет про-



известны двумя способами. Для вычислений воспользоваться следующими данными:

$$P_{298} = 0,03229 \text{ кг см}^2;$$

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{298} = 583,2 \text{ ккал/кг};$$

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{373} = 538,9 \text{ ккал/кг [Вук];}$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,025;$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = 18,02 \text{ [Кар]}.$$

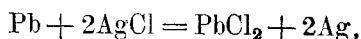
Величиной  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  при  $t = 25$  пренебречь.

38. Найти изменение энтропии в процессе обратимого сжижения 1 моля метана, если начальная температура равна  $25^\circ \text{C}$ , а конечная температура равна  $T_{\text{н. т. к.}} = 111,8$ ;

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{111,8} = 1968 \text{ [ФКХ, 1]} \text{ и } (C_P)_{\text{CH}_4} = 7,8.$$

На основании результатов решения вычислить работу сжижения метана, приняв к. п. д. равным  $10\%$ .

39. 1) Найти изменение энтропии в процессе



если проведению этой реакции в гальваническом элементе при  $t = 25$  отвечает  $E = 0,4900$  вольт, а теплоты образования  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{AgCl}$  соответственно равны  $-85\,500$  и  $-30\,300$  [ТК].

2) Чему равна энтропия свинца при  $t = 25$ , если  $S_{\text{AgCl}} = 23,0$ ;  $S_{\text{PbCl}_2} = 32,6$  и  $S_{\text{Ag}} = 10,2$  [ТК]?

Полученный результат сравнить с табличной величиной, равной  $15,49$  [ТК].

3) Вычислить изменение энтропии при проведении этой реакции в изолированной системе.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия, теплосодержание, свободная энергия и изобарный потенциал. Убыль этих функций в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений определенной пары термодинамических параметров (соответственно  $T$  и  $V$ ,  $T$  и  $P$ ,  $S$  и  $V$ ,  $S$  и  $P$ ), равна работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления. Наибольшее практическое применение находят свободная энергия и особенно изобарный потенциал.

Свободная энергия \* определяется уравнением

$$F = U - TS. \quad (\text{III}, 21)$$

Убыль свободной энергии в соответствии с уравнением

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\text{III}, 22)$$

равна максимальной работе, совершаемой системой при условии, что в ней имеет место обратимый изотермический процесс, т. е.

$$-\Delta F = A_{\text{макс.}} \quad (\text{III}, 23)$$

Если, в частности, изучается химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, то

$$-\Delta F = nEF + \int PdV \quad (\text{III}, 24),$$

где  $n$  — валентность;  $E$  — электродвижущая сила;  $F$  — число Фарадея.

Связь между тепловым эффектом соответствующего необратимого процесса и работой соответствующего обратимого процесса выражается уравнениями Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta F = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III}, 25), \quad \Delta Z = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{III}, 25a)$$

Элементарное изменение рассматриваемых функций определяется соответственно уравнениями.

$$dF = -PdV - SdT \quad (\text{III}, 26),$$

Свободная энергия служит характеристикой изохорно-изотермического процесса, так как в необратимом процессе, протекающем при  $T, V = \text{const}$ , она уменьшается и в момент достижения равновесия становится минимальной; в обратимом же изохорно-изотермическом процессе она не изменяется.

Изобарный потенциал \*\* определяется уравнением

$$Z = H - TS. \quad (\text{III}, 21a)$$

Убыль изобарного потенциала в соответствии с уравнением

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III}, 22a)$$

равна максимальной работе обратимого изотермического изобарного процесса за вычетом работы против внешнего давления (максимально полезной работе)

$$-\Delta Z = A'_{\text{макс.}} \quad (\text{III}, 23a)$$

$$-\Delta Z = nEF \quad (\text{III}, 24a),$$

$$dZ = VdP - SdT. \quad (\text{III}, 26a)$$

Изобарный потенциал служит характеристикой изобарно-изотермического процесса, так как в необратимом процессе, протекающем при  $T, P = \text{const}$ , он уменьшается и в момент достижения равновесия становится минимальным; в обратимом же изобарно-изотермическом процессе он не изменяется.

\* Термины-синонимы: изотермический потенциал при постоянном объеме, изохорно-изотермический потенциал, изохорный потенциал, полезная энергия, функция работы.

\*\* Термины-синонимы: изобарно-изотермический потенциал, термодинамический потенциал, свободная энергия.

Все мыслимые случаи охватываются соотношениями

$$dF_{T,V} \leq 0; \Delta F_{T,V} \leq 0 \quad (\text{III}, 27), \quad dZ_{P,T} \leq 0; \Delta Z_{P,T} \leq 0. \quad (\text{III}, 27a)$$

Термодинамические потенциалы являются одновременно *характеристическими функциями*, т. е. такими функциями состояния системы, посредством которых и (или) посредством производных которых (разных порядков) могут быть явно выражены термодинамические свойства системы:  $U = \varphi(V, S)$ ;  $H = \varphi(P, S)$ ;  $F = \varphi(V, T)$  и  $Z = \varphi(P, T)$ .

### Примеры

1. Показать, что

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

Решение. Так как  $dF$  является полным дифференциалом, то в соответствии с теоремой о произведении частных производных из уравнения (III, 26) следует, что

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

2. Показать, что уменьшение изобарного потенциала с увеличением температуры при постоянном давлении равно энтропии, а увеличение изобарного потенциала с увеличением объема при изотермическом процессе равно давлению.

Решение. Из уравнения (III, 26a) получаем

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

3. Какой знак будет иметь величина  $\Delta Z$  для процессов

$$1) \text{ C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, t=0) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{т}, t=0);$$

$$2) \text{ C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, t=5,5) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{т}, t=5,5)$$

и

$$3) \text{ C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, t=10) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{т}, t=10),$$

если  $t_{\text{пл.}} = 5,5$  [C]?

Решение. Так как при  $t=0$  и  $t=10$  жидкий и твердый бензол не будут в равновесии, то  $\Delta Z_1$  и  $\Delta Z_3$  не будут равны нулю, а  $\Delta Z_2$  ( $t=5,5$ ) будет равно нулю.

В первом случае

$$\Delta Z_1 = \int_{273,2}^{278,7} -S_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}} dT + 0 + \int_{278,7}^{273,2} -S_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{т}} dT;$$

так как

$$S_{C_6H_6}^{\pi} > S_{C_6H_6}^{\tau}, \text{ то } \Delta Z_1 < 0,$$

т. е. устойчивой фазой будет твердый бензол.

В третьем случае

$$\Delta Z_3 = \int_{283,3}^{278,7} -S_{C_6H_6}^{\pi} dT + 0 + \int_{278,7}^{283,2} -S_{C_6H_6}^{\tau} dT > 0,$$

т. е. устойчивой фазой будет жидкий бензол.

4. При  $t = -5$  давление насыщенного пара твердого бензола равно 17,1 мм, а над переохлажденным бензолом (жидким) 19,8 мм (см. пример 14, стр. 71—72).

Найти изменение изобарного потенциала в процессе затвердевания 1 моля переохлажденного бензола при указанной температуре. Пары бензола считать идеальным газом.

Решение. Проведем мысленно процесс в три стадии — обратимо испарим бензол, затем расширим пар до равновесного давления над твердой фазой и, наконец, сконденсируем его в твердую фазу. Тогда

$$\Delta Z = \Delta Z_1 + \Delta Z_2 + \Delta Z_3.$$

Так как первая и третья стадии при  $P, T = \text{const}$  протекают обратимо, то

$$\Delta Z_1 = 0 \quad \text{и} \quad \Delta Z_3 = 0.$$

Но  $\Delta Z_2$  в соответствии с уравнением (III, 26а) определяется величиной

$$\int_1^2 V dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP;$$

следовательно

$$\Delta Z = 4,575 \cdot 268,2 \lg \frac{17,1}{19,8} = -78,1.$$

Результат указывает на необратимость рассмотренного процесса.

5. Найти  $Q$ ,  $A$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta Z$  в процессе обратимого парообразования 1 моля воды при  $P = 0,15 \text{ кг/см}^2$ . Необходимые для расчета данные заимствовать из таблиц Вукаловича [Вук].

Решение. По указанным таблицам [Вук, 22] находим, что при  $P = 0,15 \text{ кг/см}^2$

$$t_{\text{кип.}} = 53,6, \quad V^{\tau} = 10,21 \text{ м}^3/\text{кг}, \quad V^{\pi} = 0,0010137 \text{ м}^3/\text{кг} \text{ и}$$

$$\Delta H_{\text{пар.}} = 567,0 \text{ ккал/кг}.$$

Следовательно

$$Q = 567,0 \cdot 18,016 = 10\,215;$$

$$A = P(V^+ - V^-) = \frac{0,15 \cdot 10^4 (10,21 - 0,00101) \cdot 18,016}{426,9} = 64,6 \approx 65;$$

$$\Delta U = Q - A = 10\,215 - 65 = 10\,150;$$

$$\Delta H = Q = 10\,215;$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{10\,215}{53,6 + 273,2} = 31,26;$$

$$\Delta F = -A = -64,6;$$

$$\Delta Z = 0.$$

6. Показать, что для идеального газа

$$1) \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = -S - R$$

и

$$2) \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = -V.$$

Решение. Так как при переменных  $P$  и  $T$  характеристической функцией является  $Z$ , то воспользуемся уравнением (III, 21a). Сочетая его с уравнением (III, 21), получим

$$F = Z - PV.$$

Из этого уравнения следует, что

$$1) \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

или в соответствии с уравнениями (III, 26a) и  $PV = RT$

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

и

$$2) \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V,$$

или в соответствии с уравнениями (III, 26a) и  $PV = RT$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = V - V - V = -V.$$

### Задачи

1. Показать, что уменьшение свободной энергии с возрастанием температуры при постоянном объеме равняется энтропии, а уменьшение свободной энергии с возрастанием объема при постоянной температуре — давлению.

2. Показать, что

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

3. 1) Чему равна производная, взятая от изменения изобарного потенциала по давлению, при  $T = \text{const}$  ?

2) Какой физический смысл имеет эта величина?

4. Какой вид примут для идеального газа уравнения (III, 26) и (III, 26a)?

5. На основании решения задачи 4 найти разницу между  $\Delta F$  и  $\Delta Z$  для идеального газа при изотермическом процессе.

6. Для расчета сжимаемости жидкости при  $T = \text{const}$  Е. В. Бирон [ЖРФХО, 44, 65 (1912)] предложил уравнение

$$\frac{V}{M} = A + \frac{B}{C + P},$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — коэффициенты, которые, при сравнительно небольшом диапазоне давлений, можно считать зависящими только от температуры, и  $M$  — молекулярный вес.

1) Найти уравнение, выражающее влияние  $P$  на  $Z$ ;

2) рассчитать изменение изобарного потенциала при сжатии 1 кг этилового спирта от 1 до 500 атм, если, по Е. В. Бирону, для этилового спирта до давления 1000 ÷ 1300 атм

$$A = 0,7598; \quad B = 425,89; \quad C = 1779,3.$$

7. Найти  $\Delta Z$  при сжатии 1 моля жидкого четыреххлористого углерода при  $t = 0$  от  $P_1 = 1$  до  $P_2 = 10$ , если плотность его при  $t = 0$  равна 1,63255 г/мл [Е. В. Бирон, ЖРФХО, 42, 135 (1910)]. Сжимаемостью четыреххлористого углерода в указанном интервале давлений пренебречь.

8. Найти  $\Delta Z$  для процессов

$$1) \text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, P = 1) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, P = 0,9),$$

$$2) \text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, P = 1) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, P = 1),$$

$$3) \text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, P = 1) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, P = 1,1),$$

если  $t_{\text{н. т. к.}} = 80,1$  [C]; пары бензола считать идеальным газом.

Какие выводы можно сделать о направлении процессов, если исходить из полученных результатов?

9. Найти  $\Delta Z$  и  $\Delta F'$  для процесса, в котором 1 моль жидкого бензола, находящегося при  $t = 99,9$  и  $P = 15$ , изотермически превращается в насыщенный пар, если при указанной температуре коэффициент сжимаемости  $\beta = 187,10^{-6} \text{ атм}$  [В. А. Суходский, Z. phys. Chem., 74, 257 (1910)], плотности кипящей жидкости и насыщенного пара соответственно равны 0,7927 и 0,0047 г/мл [ТЭС, 5], а зависимость давления пара от температуры выражается уравнением [ТЭС, 5]

$$\lg P (\text{мм}) = -\frac{0,05223}{T} A + B,$$

где

$$A = 32\,295; B = 7,6546.$$

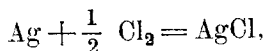
Плотность жидкого бензола при  $t = 99,9$ , экстраполированная на  $P = 0$ , примерно равна 0,9 г/мл.

10. Минимальная работа, необходимая для обратимого изотермического разделения 1 моля бинарного идеального раствора на чистые компоненты, считая пары идеальными газами и пренебрегая объемом жидкости, выражается уравнением

$$A_{\text{мин.}} = RT [N_1 \ln N_1 + (1 - N_1) \ln (1 - N_1)].$$

Найти работу разделения эквимолярного раствора при  $t = 25$ .

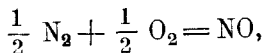
11. Э. д. с. элемента, в котором протекает реакция



при  $t = 17$  равна 1,132 вольта. Найти  $\Delta Z$  и  $\Delta F'$ . Объемом Ag и AgCl пренебречь; хлор считать идеальным газом.

12. Энтропии азота, кислорода и окиси азота при  $t = 25$  и  $P = 1$  соответственно равны 45,78; 49,06 и 50,34 кал/моль · град [Кар].

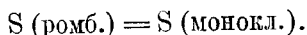
Найти  $\Delta Z$  при  $t = 200$  и  $P = 1$  для реакции



если при  $P = 1$   $\Delta Z_{298} = 20\,660$  [Кар]. Считать, что теми изменения  $\Delta Z$  с  $T$  в интервале 298—473° К не меняется.

13. При  $t = 25$  энтропия ромбической серы равна 7,62, а энтропия моноклинической серы равна 7,78 кал/г · атом · град [Кар]. Теплоты сгорания соответственно равны —70 940 и —71 020 кал/моль.

Найти  $\Delta Z$  и  $\Delta F'$  для реакции



Пренебречь в первом приближении различием плотностей ромбической и моноклинической серы.

Какой вывод можно сделать из найденного результата?

14. Пользуясь результатами решения примера 4, найти изменение теплосодержания в процессе

$$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, t = -5, P = 1) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{т}, t = -5, P = 1),$$

если  $\Delta S = -8,48$  (см. решение примера 13, стр. 71).

Результат расчета сопоставить с термохимической величиной, равной  $-2360$  кал/моль (см. решение того же примера).

15. Вычислить  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta Z$  для изотермического сжатия идеального газа при  $T = 500$  от  $P_1 = 0,05$  до  $P_2 = 0,1$ .

16. Докажите справедливость следующих соотношений:

$$U = Z - T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T, \quad (\text{a})$$

$$dZ = V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left[ V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - S \right] dT, \quad (\text{б})$$

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad (\text{в})$$

$$C_P - C_V = -T \frac{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}, \quad (\text{г})$$

$$C_P = -T \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right)_P, \quad (\text{д})$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (\text{е})$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T, \quad (\text{ж})$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{з})$$

17. Показать, что для идеального газа

$$1) \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = -S + R,$$

$$2) \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T = -P.$$

Для решения воспользоваться представлением о характеристических функциях.

18. Показать, что  $H$  является характеристической функцией при переменных  $P$  и  $S$ .

\* См. задачу 6, стр. 76.



## ГЛАВА IV

### РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

#### 1. СООТНОШЕНИЯ ДАВЛЕНИЕ — ОБЪЕМ — ТЕМПЕРАТУРА — СОСТАВ

Взаимосвязь между  $P$ ,  $V$  и  $T$  для чистого газа определяется с помощью уравнений состояния.

При умеренных давлениях обычно рекомендуются уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{IV, 1})$$

и Бертелло

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{9P \cdot T_{\text{кр.}}}{128T \cdot P_{\text{кр.}}} \left( 1 - 6 \frac{T_{\text{кр.}}^2}{T^2} \right) \right]; \quad (\text{IV, 2})$$

для высоких давлений применяется уравнение Битти-Бриджмена

$$PV^2 = RT \left[ V + B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left( 1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left( 1 - \frac{a}{V} \right); \quad (\text{IV, 3})$$

для очень высоких давлений можно рекомендовать уравнение А. М. Розена

$$PV = A + BP + CT. \quad (\text{IV, 4})$$

Сжимаемость газа может быть рассчитана также по экспериментальным данным на основании значения коэффициента сжимаемости

$$z = \frac{PV}{RT}. \quad (\text{IV, 5})$$

Взаимосвязь между  $P$ ,  $V$ ,  $T$  и составом газовых смесей определяется несколькими способами:

1) сочетанием закона аддитивности парциальных давлений (закона Дальтона)

$$P = \sum P_i \text{ или } P_i = N_i P \quad (\text{IV, 6})$$

с уравнением состояния чистого газа;

2) сочетанием закона аддитивности парциальных объемов (закона Амага)

$$V = \sum V_i \text{ или } V_i = N_i V \quad (\text{IV, 7})$$

с уравнением состояния чистого газа;

3) комбинированием констант уравнения состояния чистого газа; так, например, можно воспользоваться уравнением (IV, 3), в котором

$$A_0 = (\sum N_i \sqrt{A_0})^2, \quad a = \sum N_i a_i, \quad B_0 = \sum N_i (B_0)_i, \\ b = \sum N_i b_i \quad \text{и} \quad c = \sum N_i c_i; \quad (\text{IV}, 8)$$

4) по коэффициенту сжимаемости газовых смесей;

5) по уравнениям состояния газовых смесей, в частности по уравнению Бартлетта

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + \dots, \quad (\text{IV}, 9)$$

и уравнению И. Р. Кричевского-Я. С. Казарновского, которое для бинарных смесей принимает следующий вид:

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + a N_1 N_2 (P_1^0 - P_2^0). \quad (\text{IV}, 10)$$

В уравнениях (IV, 9) и (IV, 10)  $P$ ,  $P_1^0$  и  $P_2^0$  берутся при одном и том же молярном объеме (равном молярному объему смеси).

Расчет соотношений  $P-V-T$  и  $P-V-T-N$  рассмотрен также в 1 разделе главы VI.

### Примеры

1. Установить с помощью уравнения (IV, 1), в каком объеме должен находиться 1 кг метана, чтобы при  $t=0$  его давление составляло 400 атм. Константы уравнения (IV, 1) для метана равны:  $a = 2,264 \cdot 10^6$  и  $b = 42,78$  [Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750].

Результат решения сопоставить с расчетом по уравнению Менделеева-Клапейрона и с величиной  $V=58,52$ , найденной Г. Т. Левченко по экспериментальным данным [ЖФХ, 18, 453 (1944)].

Решение. Расчет осуществляем методом подбора. Для ориентировки примем

$$V = \frac{RT}{P} + b = \frac{82,06 \cdot 273,2}{400} + 42,78 = 56,05 + 42,78 = 98,83;$$

тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{98,83 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{98,83^2} = 168,2,$$

что ниже заданного давления.

Примем  $V=60$ ; тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{60 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{60^2} = 673,$$

что значительно превышает заданное давление.

Примем  $V = 70$ ; тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{70 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{70^2} = 361,6,$$

что ниже заданной величины.

Примем  $V = 65$ ; тогда

$$P = \frac{82,06 \cdot 273,2}{65 - 42,78} - \frac{2,264 \cdot 10^6}{65^2} = 473,1.$$

Интерполяцией по графику  $V-P$  (рис. 7) находим

$$V \approx 67,9,$$

что отличается от экспериментальной величины на 16%. Столь значительное отклонение обусловлено тем, что давление очень велико.

Объем 1 кг метана равен

$$\frac{67,9}{16,04} \cdot \frac{1000}{1000} = 4,23 \text{ л.}$$

Расчет по уравнению Менделеева-Клапейрона дает

$$V = \frac{82,06 \cdot 273,2}{400} = 56,05,$$

что отличается от экспериментальной величины на 4,2%. Хорошее совпадение с опытом обусловлено тем, что при давлениях, близких к  $P = 400$ , изотерма  $PV = \varphi(P)$  ( $t = 0$ ) для метана проходит вблизи горизонтали  $PV = \varphi(P)$  идеального газа.

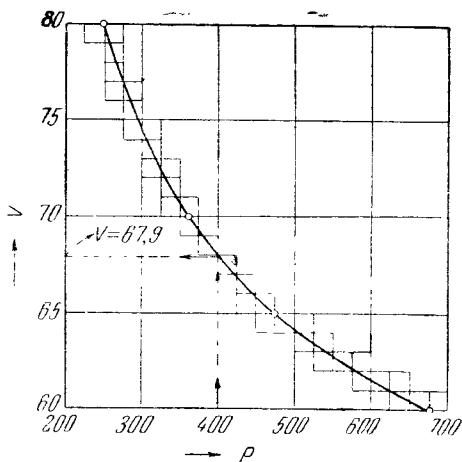


Рис. 7.

2. 1) С помощью данных по сжимаемости этана при  $t = 204,4$  [ФХК, 2, 204], приведенных на рис. 8, найти давление в резервуаре емкостью 0,5 м<sup>3</sup>, если в нем хранится 100 кг этана;

2) решить ту же задачу графическим путем.

Решение. 1) Молярный объем равен

$$V = \frac{500 \cdot 1000}{100 \cdot 1000} = 150,3;$$

поэтому в соответствии с уравнением (IV, 5)

$$P = \frac{82,06 \cdot 477,6}{150,3} \cdot z = 260,7 \text{ ат.}$$

Расчет осуществляем методом последовательных приближений. Для ориентировки примем

$$z = 1;$$

тогда по уравнению  $P = 260,7$ ; по рис. 8  $z = 0,858$ , что отличается от принятой величины.

Примем  $z = 0,8$ ; тогда  $P = 208,6$ ; по рис. 8  $z = 0,85$ .

Примем  $z = 0,86$ ; тогда  $P = 224,2$ ; по рис. 8  $z = 0,858$ .

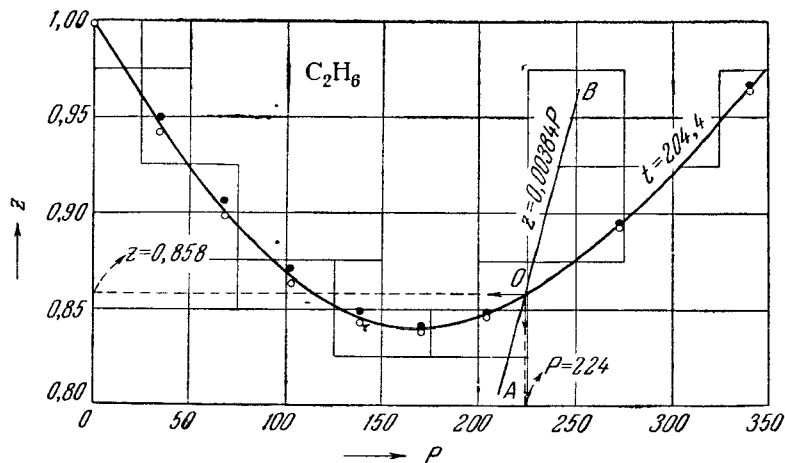


Рис. 8.

Окончательно принимаем

$$P = 224.$$

2) Графическое решение: перепишем найденное уравнение, связывающее  $P$  и  $z$ , в виде

$$z = 0,00384P.$$

Этому уравнению отвечает прямая линия, проведенная на рис. 8 (линия  $AB$ ); она пересекает изотерму  $z = \varphi(P)$  в точке, где  $z = 0,858$  и  $P = 224$  (точка  $O$ ).

3. На основании приведенных ниже данных [ФХК, 2, 208] найти температуру в резервуаре емкостью 20 л, в котором находится 5 кг пропана под давлением 100 атм.

|                   |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| $t$ . . . . .     | 100    | 107,8  | 125    | 150    |
| $z_{P=100}$ . . . | 0,3563 | 0,3696 | 0,3913 | 0,4726 |
| $t$ . . . . .     | 200    | 253,2  | 297,3  | 336,2  |
| $z_{P=100}$ . . . | 0,6642 | 0,7932 | 0,8603 | 0,8962 |

Решение. Искомая величина определяется по уравнению (IV, 5):

$$T = \frac{P \Gamma}{z R} = \frac{100 \cdot \frac{20}{5 \cdot 1000 / 44.09}}{z \cdot 0,08206} = \frac{215}{z} \quad \text{или} \quad z = \frac{215}{T}.$$

Далее строим график  $z = \varphi(T)$  (рис. 9): а) по приведенным в условии данным (кривая  $KL$ ) и б) по найденному уравнению

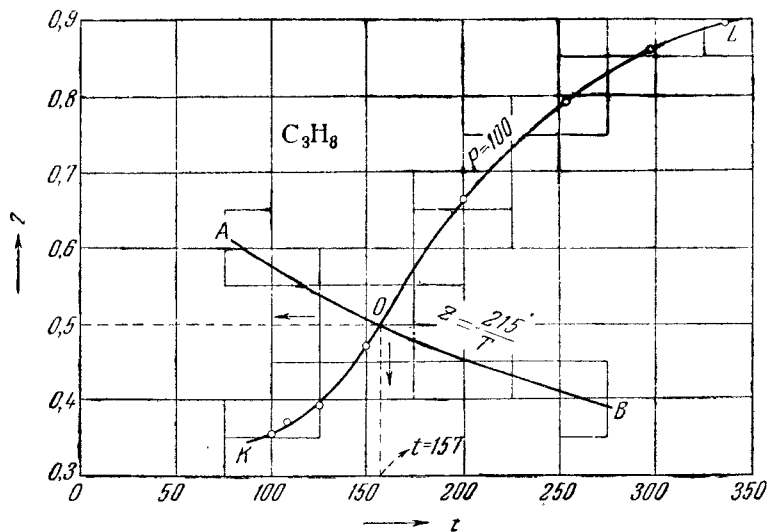


Рис. 9.

(кривая  $AB$ ); пересечение кривых дает искомый результат

$$z = 0,50 \quad \text{и} \quad t = 157^\circ \text{C}.$$

Если бы в указанных условиях пропан вел себя как идеальный газ ( $z = 1$ ), то температура равнялась бы  $215^\circ \text{K} = -58^\circ \text{C}$ .

4. До какого давления следует сжать азотоводородную смесь, чтобы при  $t = 0$   $V = 54,6$ ?

Расчет произвести по уравнению, найденному сочетанием уравнений (IV, 1) и (IV, 7), если

$$a_{N_2} = 1,348 \cdot 10^6, \quad b_{N_2} = 38,6, \quad a_{H_2} = 0,245 \cdot 10^6, \quad b_{H_2} = 26,6$$

[Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750].

Результат расчета сопоставить с экспериментальной величиной  $P = 600$  [Я. С. Казарновский, И. П. Сидоров, ЖФХ, 21, 1363 (1947)].

Решение. Так как

$$V = N_1 V_1^0 + N_2 V_2^0,$$

то

$$54,6 = 0,25 V_{N_2}^0 + 0,75 V_{H_2}^0 \quad (a)$$

или

$$V_{H_2}^0 = 72,8 - 0,333 V_{N_2}^0.$$

Расчет сводится к отысканию таких значений  $V_{N_2}^0$  и  $V_{H_2}^0$ , подстановка которых в уравнение (IV, 1) давала бы  $P_{N_2}^0 = P_{H_2}^0$ , и осуществляется подбором (см. прилагаемую таблицу).

| Принимаемое значение $V_{N_2}^0$ | Получаемые значения |             |             |
|----------------------------------|---------------------|-------------|-------------|
|                                  | $V_{H_2}^0$         | $P_{N_2}^0$ | $P_{H_2}^0$ |
| 55                               | 54,48               | 921,4       | 721,6       |
| 60                               | 52,82               | 673,2       | 767,2       |
| 57                               | 53,82               | 803,5       | 739,0       |
| 58,5                             | 53,32               | 732,6       | 752,8       |

Затем строим график  $P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0$  (рис. 10) и находим точку, в которой

$$P_{H_2}^0 = P_{N_2}^0 = 749,$$

что отличается от экспериментальной величины на 24,8%.

Столь значительное отклонение обусловлено прежде всего неудовлетворительностью уравнения (IV, 1) при очень больших давлениях.

5. Зависимость коэффициента сжимаемости метана и водорода от давления при  $t=0$  передается следующими данными [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944) и Я. С. Казарновский, И. П. Сидоров, ЖФХ, 21, 1363 (1947)]:

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ .         | 80    | 120   | 160   | 200   | 250   | 300   | 400   | 500   | 600   |
| $V_{CH_4}^0$  | 229,0 | 141,2 | 103,4 | 85,31 | 73,31 | 66,44 | 58,32 | 54,05 | 51,09 |
| $V_{H_2}^0$ . |       |       |       |       |       | 90,17 | 71,70 | 60,52 | 53,13 |

Под каким давлением должна находиться смесь, состоящая из 33,1% метана и 66,9% водорода, чтобы 1 моль ее при  $t=0$  занимал объем 58,72 мл? Расчет произвести по коэффициенту сжимаемости смеси, используя уравнение (IV, 7).

Результат расчета сравнить с опытной величиной, равной 500 атм [И. Р. Кричевский, Г. Т. Левченко, ЖФХ, 15, 193 (1941)].

Решение. Приведенные в условии примера значения объемов пересчитываем по уравнению (IV,5) на  $z_{\text{CH}_4}$  и  $z_{\text{H}_2}$ ; получаем следующие результаты:

|                            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ . . . . .              | 80    | 120   | 160   | 200   | 250   | 300   | 400   | 500   | 600   |
| $z_{\text{CH}_4}$ . . . .  | 0,817 | 0,756 | 0,738 | 0,761 | 0,817 | 0,889 | 1,041 | 1,205 | 1,367 |
| $z_{\text{H}_2}$ . . . . . |       |       |       |       |       | 1,207 | 1,279 | 1,350 | 1,422 |

Затем наносим на график изотермы  $z = \varphi(P)$  (рис. 11) и методом последовательных приближений находим с помощью чертежа давление газовой смеси.

Примем  $P = 500$ ; тогда

$$z_{\text{CH}_4} = 1,2055 \text{ и } z_{\text{H}_2} = 1,350;$$

поэтому

$$\begin{aligned} z &= N_{\text{CH}_4} \cdot z_{\text{CH}_4} + N_{\text{H}_2} \cdot z_{\text{H}_2} = \\ &= 0,331 \cdot 1,2055 + \\ &+ 0,669 \cdot 1,350 = 1,301 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} P &= \frac{zRT}{V} = \\ &= \frac{1,301 \cdot 82,06 \cdot 273,2}{58,72} = 496,7, \end{aligned}$$

что отличается от принятой величины.

Если считать  $P = 490$ , то

$$\begin{aligned} z &= 0,331 \cdot 1,188 + \\ &+ 0,669 \cdot 1,343 = 1,292 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} P &= \frac{1,292 \cdot 82,06 \cdot 273,2}{58,72} = \\ &= 493,3, \end{aligned}$$

что также не совпадает с принятым значением  $P$ .

Допустим, что  $P = 480$ ; тогда

$$z = 0,331 \cdot 1,173 + 0,669 \cdot 1,336 = 1,282$$

и

$$P = 489,5.$$

Интерполяцией находим окончательное значение

$$P \approx 495,3,$$

что отличается от опытной величины на 0,94%.

6. Решить пример 5, используя коэффициент сжимаемости смеси и уравнение (IV, 6). Для расчета воспользоваться коэффициентами сжимаемости метана и водорода, приведенными на рис. 11.

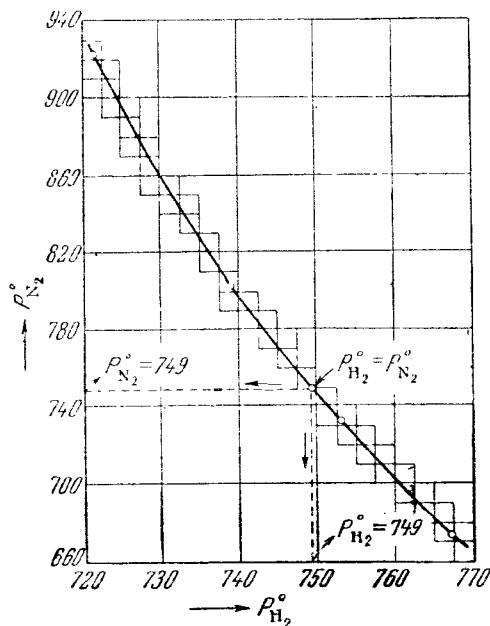


Рис. 10.

Решение.

$$V_{\text{CH}_4}^0 = \frac{58,72}{0,331} = 177,4 \text{ и } V_{\text{H}_2}^0 = \frac{58,72}{0,669} = 87,77.$$

В соответствии с уравнением (IV,5)

$$z_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot 177,4}{82,06 \cdot 273,2} = 0,007913 P_{\text{CH}_4} \text{ и } z_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot 87,77}{82,06 \cdot 273,2} = 0,003915 P_{\text{H}_2}.$$

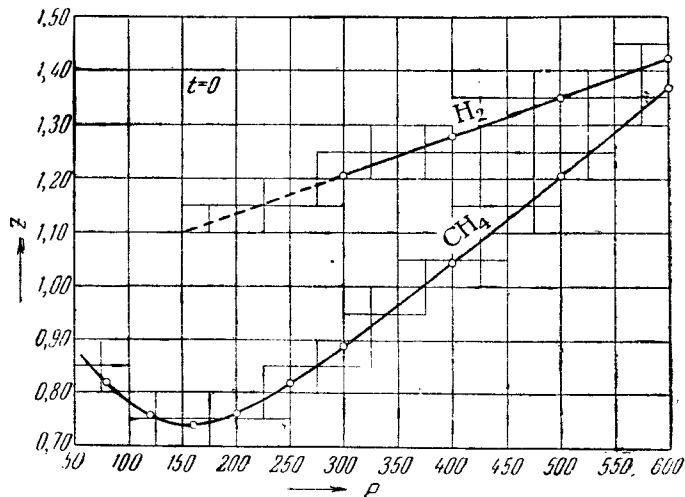


Рис. 11.

Задаемся  $P_{\text{CH}_4} = 100$ ; тогда

$$\begin{aligned} \text{по рис. 11} \quad z_{\text{CH}_4} &= 0,782, \\ \text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{\text{CH}_4} &= 0,7913. \end{aligned}$$

Задаемся  $P_{\text{CH}_4} = 80$ ; тогда

$$\begin{aligned} \text{по рис. 11} \quad z_{\text{CH}_4} &= 0,817; \\ \text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{\text{CH}_4} &= 0,633. \end{aligned}$$

Задаемся  $P_{\text{CH}_4} = 120$ ; тогда

$$\begin{aligned} \text{по рис. 11} \quad z_{\text{CH}_4} &= 0,756; \\ \text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{\text{CH}_4} &= 0,9496. \end{aligned}$$

По полученным значениям  $P$  и  $z_{\text{CH}_4}$  строим кривые зависимостей  $z_{\text{CH}_4}$  от  $P$ , найденных по рис. 11 и по уравнению (IV, 5); пересечение этих кривых отвечает искомым величинам

$$z_{\text{CH}_4} = 0,786 \text{ и } P_{\text{CH}_4} = 99,3.$$



Задаемся  $P_{H_2} = 400$ ; тогда

$$\begin{aligned} \text{по рис. 11} \quad z_{H_2} &= 1,279; \\ \text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{H_2} &= 1,566. \end{aligned}$$

Задаемся  $P_{H_2} = 350$ ; тогда

$$\begin{aligned} \text{по рис. 11} \quad z_{H_2} &= 1,242; \\ \text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{H_2} &= 1,370. \end{aligned}$$

Задаемся  $P_{H_2} = 300$ ; тогда

$$\begin{aligned} \text{по рис. 11} \quad z_{H_2} &= 1,207; \\ \text{по уравнению (IV, 5)} \quad z_{H_2} &= 1,174. \end{aligned}$$

Графической интерполяцией, как указано выше, получаем

$$z_{H_2} = 1,215 \quad \text{и} \quad P_{H_2} = 310,3.$$

Следовательно

$$P = 99,3 + 310,3 = 409,6,$$

что отличается от экспериментальной величины на 18,1%.

Сравнение результатов решения примеров 5 и 6 указывает на подчинение данной смеси в заданных условиях уравнению (IV, 7) и на недостаточную точность уравнения (IV, 6).

7. Рассчитать с помощью уравнения (IV, 9) давление, под которым при  $t = 0$  должна находиться смесь, состоящая из 33,1% метана и 66,9% водорода, для того, чтобы  $V = 58,72$ .

Для расчета воспользоваться следующими данными по сжимаемости метана [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)] и водорода [Я. С. Казарновский, И. П. Сидоров, ЖФХ, 21, 1363 (1947)] при  $t = 0$ :

|                      |       |       |       |       |       |       |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ . . . .          | 250   | 300   | 400   | 500   | 600   | 700   |
| $V_{CH_4}^0$ . . . . | 73,31 | 66,44 | 58,52 | 54,05 | 51,09 |       |
| $V_{H_2}^0$ . . . .  |       |       | 71,70 | 60,52 | 53,15 | 47,91 |

Результат решения сравнить с экспериментальной величиной  $P = 500$  [И. Р. Кричевский, Г. Т. Левченко, ЖФХ, 15, 193 (1941)] и с результатом решения примеров 5 и 6.

Решение. Наносим значения  $V_{CH_4}^0$  и  $V_{H_2}^0$  на график (рис. 12) и интерполяцией находим, что при  $V = 58,72$

$$P_{H_2}^0 = 519 \quad \text{и} \quad P_{CH_4}^0 = 396.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IV, 9)

$$P = 519 \cdot 0,669 + 396 \cdot 0,331 = 478,3,$$

что отличается от опытной величины на 4,3%.

8. Давления азота, водорода и 1:3-азото-водородной смеси, рассчитанные при одинаковых плотностях по соответствующим коэф-

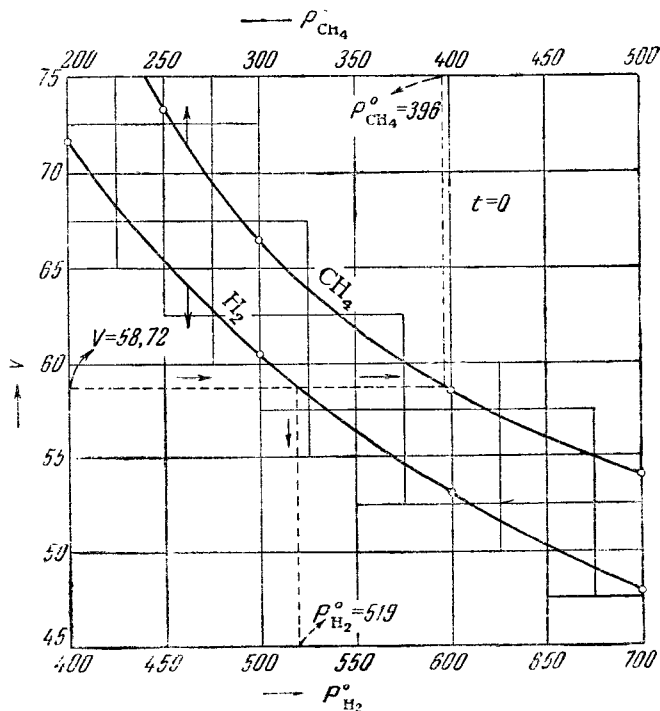


Рис. 12.

фициентам сжимаемости [Г. Кертис, Связанный азот, стр. 196, 197].  
равны:

|             |        |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| $\rho$      | 0,0010 | 0,0010 | 0,0018 | 0,0018 |
| $t$         | -100   | -50    | 0      | 100    |
| $P_{N_2}^0$ | 377    | 170    | 631    | 1013   |
| $P_{H_2}^0$ | 367    | 214    | 567    | 782    |
| $P$         | 369    | 207    | 578    | 818    |

- 1) Вывести уравнение (IV, 10) для азото-водородной смеси;
- 2) вычислить давление смеси, отвечающее при  $t=0$  молярным объемам 57,82; 54,60; 49,54 и 45,75 мл.

Для расчета воспользоваться экспериментальными данными по сжимаемости азота и водорода при  $t = 0$  [Г. Кертис. Связанный азот, пр. 196. 197]:

|                     |        |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| $P$ . . . . .       | 500    | 600    | 800    | 1000   |
| $z_{N_2}$ . . . . . | 1,3885 | 1,5214 | 1,7959 | 2,0641 |
| $z_{H_2}$ . . . . . | 1,3500 | 1,4226 | 1,5665 | 1,7101 |

Результаты расчета сопоставить с экспериментальными данными, соответственно равными 550, 600, 700 и 800 *атм* [Я. С. Казарновский, И. П. Сидоров, ЖФХ, **21**, 1363 (1947)].

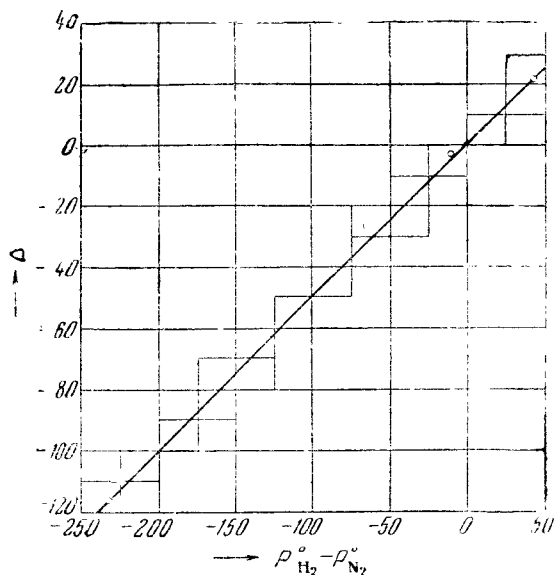


Рис. 13.

Решение. 1) По приведенным данным вычисляем

$$\Delta = \frac{P - (0,25P_{N_2}^0 + 0,75P_{H_2}^0)}{0,25 \cdot 0,75}$$

в зависимости от  $P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0$ .

Получаем следующие величины:

|                           |      |      |       |        |
|---------------------------|------|------|-------|--------|
| $P_{H_2} - P_{N_2}^0$ . . | 44   | -10  | -64   | -231   |
| $\Delta$ . . . . .        | 21,3 | -2,7 | -26,7 | -116,0 |

Далее строим график в координатах  $\Delta = \varphi(P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0)$  (рис. 13). Через полученные точки (и через начало координат) проводим прямую; тангенс угла наклона ее равен

$$a \approx 0,5.$$

Следовательно, уравнение (IV, 10) примет вид

$$P = 0,25 \cdot P_{H_2}^0 + 0,75 \cdot P_{N_2}^0 + 0,5 N_{H_2} \cdot N_{N_2} (P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0).$$

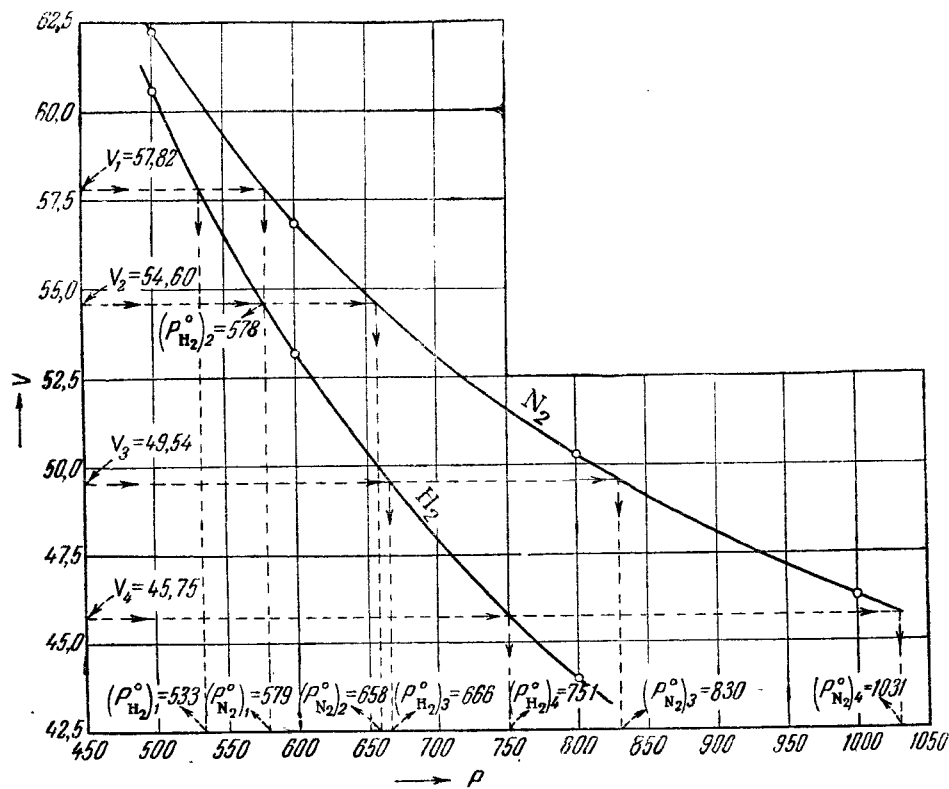


Рис. 14.

2) Вычисляя по приведенным в условии коэффициентам сжимаемости азота и водорода молярные объемы последних при указанных давлениях, строим график (рис. 14). Проведя затем изохоры, отвечающие указанным в условии примера молярным объемам смеси, находим:

|             |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| $V$         | 57,82 | 54,60 | 49,54 | 45,75 |
| $P_{N_2}^0$ | 579   | 658   | 830   | 1031  |
| $P_{H_2}^0$ | 533   | 578   | 666   | 751   |

Затем вычисляем по найденному уравнению давление смеси:

$$P_{V=57,82} = 0,25 \cdot 579 + 0,75 \cdot 533 + 0,50 \cdot 0,188 (-46) = 540,2;$$

$$P_{V=54,60} = 0,25 \cdot 658 + 0,75 \cdot 578 + 0,50 \cdot 0,188 (-80) = 590,5;$$

$$P_{V=49,54} = 0,25 \cdot 830 + 0,75 \cdot 666 + 0,50 \cdot 0,188(-164) = 691,6;$$

$$P_{V=45,75} = 0,25 \cdot 1031 + 0,75 \cdot 751 + 0,50 \cdot 0,188(-280) = 794,7.$$

Средняя ошибка расчета составляет  $1,31\%$ .

### Задачи

1. 1) Найти с помощью уравнения (IV, 1) давление, под которым находится метан при  $t = 25$ , если  $V = 267$  и константы уравнения (IV, 1) равны

$$a = 2,264 \cdot 10^6 \text{ и } b = 42,78$$

[Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750].

2) Результат расчета сопоставить с вычисленным по уравнению Менделеева-Клапейрона и с опытной величиной  $P = 80$  [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

2. Какой вид будет иметь график, если в координатах  $P - T$  нанести изохоры для газа, подчиняющегося уравнению (IV, 1)?

3. Одним из предельных условий, которым должно удовлетворять любое уравнение состояния реального газа, является

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{V}{T} = \frac{R}{P}.$$

Показать, что уравнение (IV, 1) удовлетворяет этому критерию.

4. 1) Показать, что при небольших давлениях уравнение (IV, 1) можно применять в следующей форме:

$$P = RT(1 - BP),$$

где

$$B = \frac{1}{RT} \left( \frac{a}{RT} - b \right).$$

2) С помощью этого уравнения осуществить расчет, предложенный в задаче 1; результаты расчета сравнить с результатом решения указанной задачи.

5. Критическая точка является точкой перегиба на изотерме  $P - V$ .

1) Найти значения критических параметров, если вещество подчиняется уравнению (IV, 1);

2) показать, что константы этого уравнения состояния равны

$$a = \frac{27 R^2 T_{кр.}^2}{64 P_{кр.}} \quad \text{и} \quad b = \frac{RT_{кр.}}{8 P_{кр.}}.$$

6. Под каким давлением находится метан, если 1 моль его при  $t = 25$  занимает объем  $0,267 \text{ л}$ ? Расчет произвести по уравнению (IV, 2):  $t_{кр.} = -82,2$  и  $P_{кр.} = 45,8$  [Кар].

Результат расчета сопоставить с опытной величиной  $P = 80$  [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

7. Уравнение (IV, 2) в первоначальной форме имело вид:

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

где

$$a = \frac{16}{3} P_{кр.} \cdot V_{кр.}^2 \cdot T_{кр.}, \quad b = \frac{1}{4} V_{кр.}, \quad R = \frac{32}{9} \frac{P_{кр.} \cdot V_{кр.}}{T_{кр.}}.$$

В результате каких допущений из уравнения, приведенного в условии настоящей задачи, получится уравнение (IV, 2)?

8. Под каким давлением должен находиться метанол для того, чтобы при  $t = 270$  его плотность равнялась  $0,09 \text{ г/мл}$ ?

Расчет произвести по уравнению (IV, 3). Для метанола Л. М. Лашаков [ЖФХ, 13, 1002 (1939)] предложил следующие константы уравнения (IV, 3):

$$A_0 = 33,309; \quad a = 0,092463; \quad B_0 = 0,60362; \quad b = 0,099268$$

и

$$c = 320\,310 \quad (R = 0,08206).$$

Результат расчета сопоставить с найденной Л. М. Лашаковым экспериментальной величиной  $P = 81,90$ .

9. Наряду с коэффициентом сжимаемости, определяемым уравнением (IV, 5), применяется другой коэффициент сжимаемости

$$z' = \frac{PV}{P_0 V_0},$$

где  $(P_0 V_0)$  — произведение  $PV$  при  $t = 0$  и  $P = 1$ .

Найти уравнение, связывающее  $z$  и  $z'$ .

10. Для водорода уравнение (IV, 4) можно записать следующим образом [А. М. Розен, ЖХН, № 9, 10 (1945)]:

$$z' = 0,990 + 0,721 \cdot 10^{-3} P + 0,376 \cdot 10^{-2} t.$$

Найти  $V_H$  при  $P = 1\,000$  и  $t = 25$ .

Результат расчета сравнить с величиной  $V = 48,82$  [П. Е. Большаков, ЖФХ, 18, 121 (1944)].

11. 1) С помощью данных, полученных при решении задачи 5, определить, чему должен равняться коэффициент сжимаемости  $z$  в критической точке, если газ подчиняется уравнению (IV, 1).

2) Результат решения сопоставить с расчетом по уравнению (IV, 5) на основании приводимых ниже данных [Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750 и 751]:

| Газ                               | $P_{кр.}$ | $T_{кр.}$ | $T_{кр.}$ | Газ                 | $P_{кр.}$ | $T_{кр.}$ | $T_{кр.}$ |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| CH <sub>4</sub> . .               | 45,8      | 99,2      | 190,7     | Cl <sub>2</sub> . . | 76        | 124       | 417       |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . | 48,4      | 137       | 305,2     | Ne . .              | 26,9      | 41        | 44,4      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . | 50,9      | 134       | 282,8     | O <sub>2</sub> . .  | 49,7      | 74,3      | 154,3     |
| CO . .                            | 34,6      | 89,9      | 134,4     | SO <sub>2</sub> . . | 83,8      | 126       | 491,4     |
| CO <sub>2</sub> . .               | 72,9      | 96,1      | 304,3     |                     |           |           |           |

12. Покажите, что для газовой смеси, подчиняющейся уравнениям (IV, 1) и (IV, 6)

$$P = RT \sum \frac{N_i}{V - N_i b_i} - \frac{1}{V^2} \sum a_i N_i^2.$$

13. 1) До какого давления следует сжать 1 моль 1:3-азото-водородной смеси, чтобы объем ее при  $t = 0$  составил 54,6 мл?

Расчет произвести по уравнению, найденному при решении предыдущей задачи. Константы уравнения (IV, 1) для азота и водорода равны:

$$a_N = 1,348 \cdot 10^6; \quad b_N = 38,6 \quad \text{и} \quad a_{H_2} = 0,245 \cdot 10^6; \quad b_{H_2} = 26,6$$

[Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750].

2) Результат расчета сопоставить с величиной, полученной в предположении идеальности смеси, и с результатом решения примера 4. Опытная величина равна 600 атм [Я. С. Казарновский, Н. П. Сидоров, ЖФХ, 21, 1363 (1947)].

14. Определить давление, под которым должен находиться 1 моль смеси, состоящей из 53% метана и 47% азота, чтобы при  $t = 100$  объем ее был равен 159 мл. Расчет произвести с помощью уравнения (IV, 8), если

$$\begin{aligned} (A_0)_{CH_4} &= 2,2769; & a_{CH_4} &= 18,55 \cdot 10^{-3}; \\ (B_0)_{CH_4} &= 55,87 \cdot 10^{-3}; & b_{CH_4} &= -15,87 \cdot 10^{-3}; \\ c_{CH_4} &= 128\,300; \\ (A_0)_{N_2} &= 1,3445; & a_{N_2} &= 26,17 \cdot 10^{-3}; \\ (B_0)_{N_2} &= 50,46 \cdot 10^{-3}; & b_{N_2} &= -6,91 \cdot 10^{-3}; \\ c_{N_2} &= 42\,000 \quad (R = 0,08206) \quad [\text{Кар}]. \end{aligned}$$

Результат расчета сопоставить с величиной  $P = 200$ , найденной по экспериментальным данным [И. Р. Кричевский, Г. Т. Левченко, ЖФХ, 15, 193 (1941)].

**15.** Найти давление, под которым находится смесь, состоящая из 64,4% водорода, 25,0% азота и 10,6% метана, если при  $t = 0$  она занимает объем, отвечающий величине  $z' = 1,3653$ .

Для тройной смеси уравнение (IV, 10) примет вид

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + P_3^0 N_3 + a_{1,2} N_1 N_2 (P_1^0 - P_2^0) + \\ + a_{2,3} N_2 N_3 (P_2^0 - P_3^0) + a_{1,3} N_1 N_3 (P_1^0 - P_3^0).$$

Коэффициенты уравнения (IV, 10) для бинарных смесей равны:  $a_{N_2-H_2} = 0,468$ ;  $a_{N_2-CH_4} = 0,464$  [И. Р. Кричевский, Я. С. Казарновский, Acta physikoch. URSS, 10, 217 (1939)] и  $a_{H_2-CH_4} = 0,560$ .

Сжимаемость чистых водорода, азота и метана выражается следующими данными [Г. Кертис, Связанный азот]:

|                     |        |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| $P$ . . . .         | 100    | 200    | 300    | 400    |
| $z'_{H_2}$ . . . .  | 1,0639 | 1,1336 | 1,2045 | 1,2775 |
| $z'_{N_2}$ . . . .  | 0,9848 | 1,0355 | 1,1335 | 1,2557 |
| $z'_{CH_4}$ . . . . | 0,7845 | 0,7631 | 0,8886 | 1,0468 |
| $P$ . . . .         | 500    | 600    | 800    | 1000   |
| $z'_{H_2}$ . . . .  | 1,3500 | 1,4226 | 1,5665 | 1,7101 |
| $z'_{N_2}$ . . . .  | 1,3885 | 1,5214 | 1,7959 | 2,0641 |
| $z'_{CH_4}$ . . . . | 1,2086 | 1,3709 | 1,6894 | 2,0000 |

Результат расчета сопоставить с вычислением по уравнению (IV, 9) и с опытной величиной  $P = 500$  [П. Е. Большаков и А. И. Этерман, ЖФХ, 14, 400 (1940)].

## 2. ЛЕТУЧЕСТЬ \*

Методы расчета летучести основаны на интегрировании уравнений

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT} \quad (\text{IV, 11})$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{H^* - H}{RT^2}, \quad (\text{IV, 12})$$

\* Термины-синонимы: фугитивность, фугетивность, фугасность, обобщенная летучесть, рассеиваемость.



выражающих зависимость летучести от давления и температуры. В уравнении (IV, 12) величина  $H^* - H$  равна изменению молярного теплосодержания при расширении газа от данного давления  $P$  до бесконечно-малого  $P^*$ .

Для графического расчета служит уравнение

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP, \quad (\text{IV, 13})$$

где

$$\alpha = \frac{RT}{P^2} - 1. \quad (\text{IV, 14})$$

Величина  $\int_0^P \alpha dP$  определяется либо как площадь, ограниченная изобарой  $P$  и изотермами идеального и реального газов (вплоть до их пересечения), либо, что удобнее, как площадь под изотермой  $\alpha = \varphi(P)$ , ограниченная осью ординат и изобарой  $P$ .

Аналитический метод расчета летучести основан на вычислении  $\int_1^2 V dP$  уравнения (IV, 11) с помощью того или иного уравнения состояния, причем в тех случаях, когда зависимость  $V$  от  $P$  удобнее заменить зависимостью  $P$  от  $V$ , можно воспользоваться соотношением

$$\ln f = \ln P^* + \frac{1}{RT} \left( P^* V - RT - \int_{V_\infty}^V P dV \right), \quad (\text{IV, 15})$$

где  $V_\infty$  — молярный объем при давлении  $P^*$ .

При сравнительно небольших давлениях для расчета летучести применяют приближенное уравнение

$$f = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}} = Pz, \quad (\text{IV, 16})$$

где  $z$  — коэффициент сжимаемости.

Летучесть жидкостей и твердых тел, находящихся в равновесии с паром, равна летучести пара; пересчет на другое давление осуществляется путем интегрирования уравнения (IV, 11) в пределах от  $P_{\text{нас. пара}}$  до данного давления  $P$ .

Зависимость летучести от температуры выражается уравнением IV, 12), которому можно придать следующий вид:

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{RT^2} \int_0^P (\mu C_p) dP, \quad (\text{IV, 17})$$

где  $\mu$  — дифференциальный дроссель-эффект.

Летучесть компонента газовой смеси вычисляется по уравнению

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i - \int_0^P (V_{\text{ид.}} - \bar{V}_i) dP, \quad (\text{IV}, 18)$$

где  $\bar{V}_i$  — парциальный молярный объем. Для приближенной оценки служит *правило летучести*

$$f_i = f_i^0 N_i, \quad (\text{IV}, 19)$$

где  $f_i^0$  — летучесть чистого компонента под давлением смеси;

$N_i$  — молярная доля компонента.

Зависимость летучести компонента смеси от давления при  $T, N = \text{const}$  определяется по уравнению (IV, 11) с заменой молярного объема  $V$  на парциальный молярный объем  $\bar{V}_i$ . Зависимость летучести от температуры при  $P, N = \text{const}$  определяется по уравнению (IV, 12), в числителе правой части которого стоит разность между теплосодержанием компонента смеси при бесконечно малом давлении и его теплосодержанием при данном давлении.

Расчет летучести см. также 1 раздел главы VI.

### Примеры

1. Вычислить летучесть аммиака при  $t = 200$  и  $P = 100$  и 400, если по Я. С. Казарновскому и М. Х. Карапетянцу [ЖФХ, 17, 172 (1943)]

|           |      |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ . . . | 20   | 60    | 100   | 150   | 200   | 250   | 300   | 400   |
| $V$ . .   | 1866 | 570,8 | 310,9 | 176,7 | 107,4 | 74,18 | 59,60 | 47,68 |

Решение. На основании данных, приведенных в условии примера, рассчитываем по уравнению (IV, 14) величины  $\alpha$  и получаем следующие результаты:

|                  |      |      |      |      |      |       |       |       |
|------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $P$ . . . .      | 20   | 60   | 100  | 150  | 200  | 250   | 300   | 400   |
| $\alpha$ . . . . | 75,0 | 76,2 | 77,4 | 82,1 | 86,7 | 81,12 | 69,82 | 49,38 |

Далее строим изотерму  $\alpha = \varphi(P)$  (рис. 15) и графическим интегрированием находим

$$\int_0^{100} \alpha dP \approx 7590.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IV, 13)

$$\lg f = \lg 100 - \frac{1}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 473,2} \cdot 7590 = 1,9151$$

и

$$f' = 82,2.$$

Таким же путем находим при  $P = 100$ ,

$$f \approx 187.$$

2. Покажите с помощью соотношения (IV, 15), что летучесть газа, подчиняющегося уравнению состояния (IV, 1), может быть вычислена по формуле

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}.$$

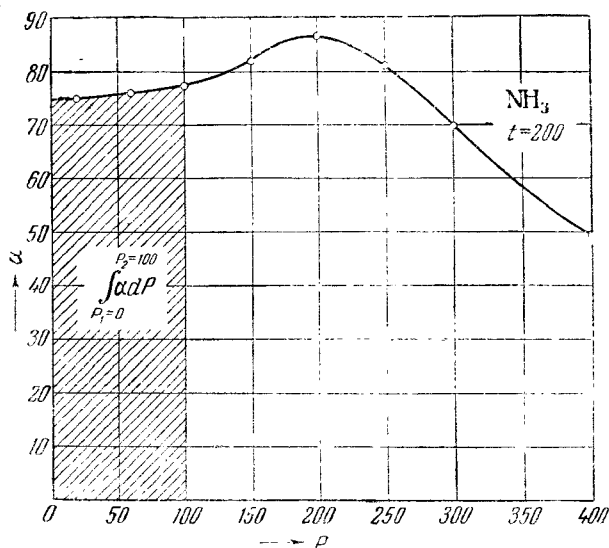


Рис. 15.

Решение. Так как

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

то

$$\begin{aligned} \int_{V_\infty}^V P dV &= \int_{V_\infty}^V \frac{RT}{V-b} dV - \int_{V_\infty}^V \frac{a}{V^2} dV = RT \ln \frac{V-b}{V_\infty-b} + \frac{a}{V} - \frac{a}{V_\infty} \approx \\ &\approx RT \ln \frac{V-b}{V_\infty} + \frac{a}{V} = RT \ln \frac{V-b}{RT} + RT \ln P^* + \frac{a}{V}. \end{aligned}$$

По уравнению (IV, 1)

$$PV - RT = \frac{RTb}{V-b} - \frac{a}{V}.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IV, 15)

$$\ln f = \ln P^* + \frac{1}{RT} \left( \frac{RTb}{V-b} - \frac{a}{V} - RT \ln \frac{V-b}{RT} - RT \ln P^* - \frac{a}{V} \right)$$

или

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}.$$

3. По таблицам Вукаловича давление насыщенного водяного пара при  $t = 155$  равно  $5,54 \text{ кг/см}^2$ , а объем пара равен  $0,3464 \text{ м}^3/\text{кг}$  [Вук, 17].

Рассчитать летучесть воды, находящейся при  $t = 155$  в равновесии со своим насыщенным паром.

Решение. Так как в условиях равновесия фаз летучесть жидкости равна летучести ее насыщенного пара и так как давление невелико, расчет производим по уравнению (IV, 16):

$$f = \frac{P^2}{P_{\text{ид.}}} = P^2 \frac{V}{RT} = \left( \frac{5,54}{1,033} \right)^2 \frac{0,3464 \cdot 18,02}{0,08206 \cdot 428,2} = 5,11.$$

Следовательно, в данных условиях летучесть воды отличается от давления ее насыщенного пара примерно на 5%.

4. Летучесть аммиака при  $t = 200$  и  $P = 100$  равна  $82,2 \text{ атм}$  (см. решение примера 1).

Найти  $f_{\text{NH}_3}$  при  $t = 225$  и  $P = 100$  и сравнить с точной величиной, равной  $85,25$  [Я. С. Казарновский и М. Х. Карапетянц, ЖФХ, 17, 172 (1943)]. Для расчета воспользоваться уравнением (IV, 12) и уравнением

$$H_2 - H_1 = \frac{9}{128} \frac{RT_{\text{кр.}}}{P_{\text{кр.}}} \left( 1 - 18 \frac{T_{\text{кр.}}^2}{T^2} \right) (P_2 - P_1)$$

(см. пример 2, стр. 118).

Решение. Интегрируя уравнение (IV, 12), получим

$$\ln \frac{f_{T_2}}{f_{T_1}} = \frac{H^* - H}{RT} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

В данном случае в соответствии с указанным уравнением

$$H^* - H = \frac{9 \cdot 1,987 \cdot 405,6}{128 \cdot 111,5} \left( 1 - \frac{18 \cdot 405,6^2}{473,2^2} \right) (0 - 100) = 621.$$

Считая в первом приближении эту величину в интервале  $200-225^\circ \text{C}$  постоянной, получим

$$\lg \frac{f_{498}}{82,2} = \frac{621}{4,575} \left( \frac{1}{473,2} - \frac{1}{498,2} \right) = \frac{621 \cdot 25}{4,575 \cdot 498,2 \cdot 473,2}$$

или

$$\lg f_{\text{нас}} = 1,9149 + 0,0144 = 1,9293.$$

Поэтому

$$f_{498} = 85,0,$$

что отличается от точной величины на 0,3%.  
 Результат расчета получается больше точной величины вследствие того, что несколько завышена величина  $H^* - H$ . Ошибка была бы меньше, если бы подсчитать  $H^* - H$  для  $t = 225$  (она будет меньше, чем для  $t = 200$ ) и затем взять среднее арифметическое из  $\Delta H_{475}$  и  $\Delta H_{498}$ .

5. Сжимаемость жидкого этилового эфира при  $t = 0$  в интервале  $P = 1 \div 1400$  может быть рассчитана по уравнению Е. В. Бирона [ЖРФХО, 44, 65 (1912)]

$$\frac{V}{M} = 0,7598 + \frac{425,89}{1779,3 + P}.$$

Вычислить летучесть жидкого эфира при  $t = 0$  и  $P = 1000$ , если при  $t = 0$  давление насыщенного пара его равно 185,3 мм [ТЭС, 5, 374].

Решение. Интегрируя уравнение (IV, 11) в пределах от  $P_{\text{нас. пара}}$  до  $P$ , получим

$$RT \ln \frac{f}{f_{\text{нас. пара}}} = \int_{P_{\text{нас. пара}}}^P V dP.$$

Примем, что при  $P = 185,3$  мм (0,244 атм) летучесть пара равна его давлению; тогда

$$\lg \frac{f}{0,244} = \frac{74,12}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 273,2} \int_{0,244}^{1000} V dP.$$

Интеграл определяем графически; для этого вычисляем по приведенному в условии уравнению удельные объемы при  $P = 1, 200, 400, 600, 800$  и  $1000$  и строим график в координатах  $V = \varphi(P)$ . Тогда получим

$$\lg f = \lg 0,244 + \frac{74,12 \cdot 950}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 273,2} = 0,7512$$

и

$$f = 5,62.$$

### Задачи

1. 1) На основании результатов решения примера 1 найти изменение изобарного потенциала при изотермическом расширении моля аммиака от  $P_1 = 400$  до  $P_2 = 100$ , если  $t = 200$ .

2) Чему было бы равно изменение изобарного потенциала, если бы в указанных условиях аммиак можно было считать идеальным газом?

2. Рассчитать с помощью уравнения, выведенного при решении примера 2, летучесть аммиака при  $t = 200$  и  $P = 100$  и сравнить с величиной, найденной при решении примера 1, если  $V = 310,9$  [А. С. Казарновский и М. Х. Карапетянц, ЖФХ, 17, 172 (1943)]. Константы уравнения (IV, 1) для аммиака равны:  $a = 4,192 \cdot 10^6$ ;  $b = 37,3$  [Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750].

Результат расчета сравнить с точной величиной  $f = 82,2$  (см. решение примера 1).

3. Величины  $\alpha$  для метана по данным Г. Т. Левченко [ЖФХ, 18, 453 (1944)] при  $t = 0$  равны

$$\alpha_{P=80} = 51,20 \quad \text{и} \quad \alpha_{P=120} = 45,60.$$

Найти постоянные уравнения (IV, 1) для метана и вычислить летучесть при  $P = 40, 80, 120, 160$  и  $200$ .

Результаты решения сравнить с точными величинами, соответственно равными 36,28; 65,94; 90,72; 112,3 и 132,6 атм.

4. 1) Показать с помощью уравнения (IV, 11), что летучесть газа, подчиняющегося уравнению (IV, 2), может быть вычислена по уравнению

$$\ln f = \ln P + \frac{9T_{\text{кр.}}}{128P_{\text{кр.}} \cdot T} \left( 1 - 6 \frac{T_{\text{кр.}}^2}{T^2} \right) P.$$

2) С помощью этого уравнения вычислить летучесть аммиака при  $t = 200$  и  $P = 100$ , если  $t_{\text{кр.}} = 132,4$  и  $P_{\text{кр.}} = 11,15$  [Кар, 192].

Результат решения сравнить с точной величиной  $f = 82,2$  (см. решение примера 1) и с результатом решения задачи 2.

5. 1) Показать с помощью уравнения (IV, 11), что летучесть газа, подчиняющегося уравнению (IV, 3), записанному в виде

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4},$$

может быть вычислена по уравнению

$$\ln f = \ln RT - \ln V - \frac{1}{RTV} \left( 2\beta + \frac{3\gamma}{2V} + \frac{4\delta}{3V^2} \right),$$

где  $\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$ ,

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RB_0c}{T^2},$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}.$$

2) С помощью найденного уравнения вычислить летучесть метанола при  $t = 300$  и  $P = 200$ , если  $V = 114$  [Л. М. Лашаков, ЖХП, № 19, 17 (1941)].

Необходимые для расчета константы уравнения (IV, 3) заимствовать из условия задачи 8 (стр. 102). При расчете объем выражать в литрах.

Результат решения сравнить с точной величиной  $P = 187,1$ .

6. Найти с помощью уравнения (IV, 16) летучесть аммиака при  $t = 200$  и  $P = 100$ , если  $V = 310,9$

Результат расчета сравнить с точной величиной  $f = 82,2$  и с результатами решения задач 2 и 4.

7. 1) Показать с помощью уравнения (IV, 13), что

$$\ln f = \ln P - \int_0^P (1 - z) \frac{dP}{P}.$$

2) Вычислить с помощью найденного уравнения летучесть этана при  $t = 104,4$  и  $P = 60$ , если коэффициенты сжимаемости для него равны [ФХК, 2]

|      |        |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P'$ | 13,61  | 27,22  | 40,82  | 54,43  | 68,04  |
| $z$  | 0,9508 | 0,8999 | 0,8476 | 0,7939 | 0,7394 |

Результат решения сравнить с расчетом по уравнению (IV, 16).

8. Зависимость давления пара от температуры над жидким *n*-бутаном в интервале  $(-0,5) \rightarrow 75^\circ\text{C}$  выражается по М. Д. Тиллчеву [ФХК, 2] уравнением

$$\lg P = 4,11248 - \frac{1030,34}{251,041 + t}.$$

Найти летучесть *n*-бутана при  $t = 16$ , если при этой температуре плотность его насыщенного пара равна  $0,00490 \text{ г/мл}$  [ФХК, 2].

Можно ли пренебречь различием между летучестью и давлением насыщенного пара, если предполагаемая точность приведенного в условии уравнения равна примерно  $1\%$ ?

9. Парциальные молярные объемы водорода при  $t = 0$  для смеси, содержащей 60% водорода и 40% азота, имеют следующие значения

|                        |       |       |       |      |      |
|------------------------|-------|-------|-------|------|------|
| $P$                    | 50    | 100   | 200   | 300  | 400  |
| $\bar{V}_{\text{H}_2}$ | 466,4 | 241,3 | 129,1 | 91,1 | 72,5 |

Вычислить с помощью уравнения (IV, 18) летучесть водорода в смеси при  $P = 400$ .

### 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Зависимость теплоемкости от давления выражается уравнением

$$C_P = C_P^* - T \int_{P^*}^P \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP = C_P^* + T \int_{P^*}^P \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2} \right)_P dP, \quad (\text{IV}, 20)$$

где  $C_P^*$  — теплоемкость при столь низком давлении  $P^*$ , при котором газ можно считать идеальным и теплоемкость не зависит от давления.

Интеграл, входящий в уравнение (IV, 20), определяется на основании зависимости  $P \rightarrow V \rightarrow T$  по экспериментальным данным

или с помощью уравнения состояния, хорошо передающего вторые производные  $V$  от  $T$ .

Если известны значения теплосодержания при высоких давлениях, то для определения теплоемкости можно воспользоваться уравнением

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{IV}, 21)$$

Теплоемкость можно рассчитать также посредством интегрирования уравнения

$$\left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -\mu \left( \frac{\partial C_P}{\partial T} \right)_P - C_P \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{IV}, 22)$$

где  $\mu$  — дифференциальный дроссель-эффект (стр. 121).

Расчет теплоемкости реальных газов рассмотрен также в 1 разделе главы VI.

### Примеры

1. 1) Показать, что для газа, подчиняющегося уравнению (IV, 1), уравнение (IV, 20), выражающее зависимость  $C_P$  от  $P$ , примет вид

$$C_P = C_P^* + \frac{2a}{RT^2} P - \frac{3ab}{R^2 T^3} P^2.$$

2) Какие выводы можно сделать из анализа этого уравнения? Решение. Из уравнения (IV, 1) следует, что

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{PV} + \frac{ab}{PV^2} + b \approx \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + \frac{abP}{R^2 T^2} + b$$

и

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{R}{P^2} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abP}{R^2 T^3}.$$

Поэтому

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial P^2} \right)_T = -\frac{2a}{RT^3} + \frac{6abP}{R^2 T^4}.$$

и в соответствии с уравнением (IV, 20)

$$\begin{aligned} C_P &= C_P^* - T \int_{P^*}^P \left( \frac{-2a}{RT^3} + \frac{6abP}{R^2 T^4} \right) dP = \\ &= C_P^* + \int_{P^*}^P \frac{2a}{RT^2} dP - \int_{P^*}^P \frac{6abP}{R^2 T^3} dP. \end{aligned}$$

Считая  $P^* = 0$ , получаем окончательно

$$C_P \approx C_P^* + \frac{2a}{RT^2} P - \frac{3ab}{R^2 T^3} P^2.$$



Из этого уравнения следует, что: 1) при высоких температурах и относительно небольших давлениях теплоемкость возрастает примерно пропорционально давлению; 2) при больших давлениях последний член велик, и поэтому зависимость  $C_P = \varphi(P)$  проходит через максимум, который особенно резок при низких температурах.

2. На рис. 16 приведены экспериментальные и вычисленные значения дифференциального

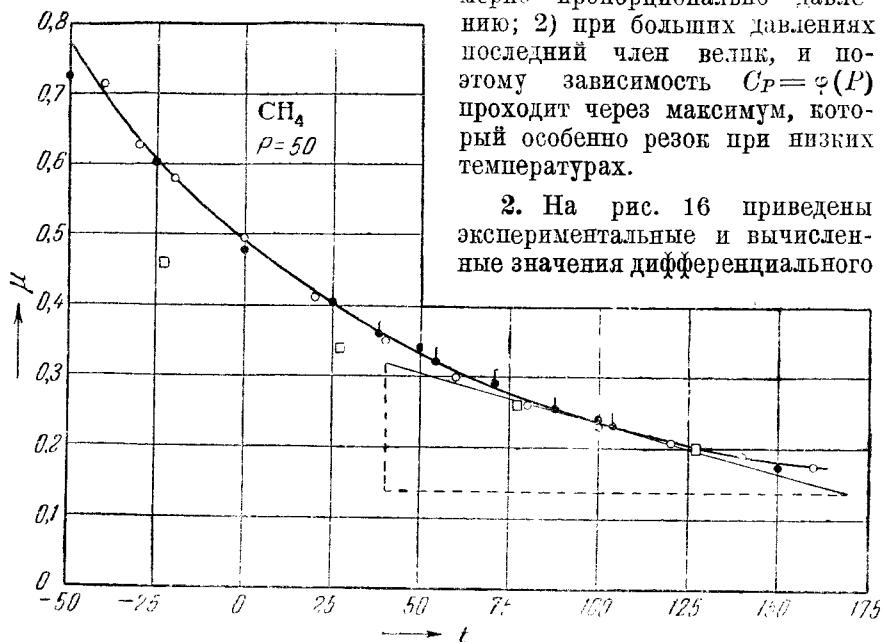


Рис. 16.

дроссель-эффекта  $\mu$  для метана при  $P = 50$  и разных температурах [ФХК, 2, 294—295].

Пользуясь уравнением

$$C_P^* = 3,4 + 19,5 \cdot 10^{-3} t - 50,6 \cdot 10^{-7} t^2,$$

предложенным А. А. Введенским [В, 48], найти величину  $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T$  при  $t = 100$  и, предполагая линейную зависимость  $C_P$  от  $P$  (при  $T = \text{const}$ ), вычислить  $C_P$  при  $P = 50$  и  $t = 100$ .

Результат решения сравнить с величиной  $C_P = 10,1$ , найденной обработкой экспериментальных данных по сжимаемости метана [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

Решение. Расчет производим по уравнению (IV, 22).

При  $t = 100$

$$C_P^* = 3,4 + 19,5 \cdot 10^{-3} \cdot 373,2 - 50,6 \cdot 10^{-7} \cdot 373,2^2 = 9,97$$

и

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P = 19,5 \cdot 10^{-3} - 101,2 \cdot 10^{-7} \cdot 373,2 = 15,72 \cdot 10^{-7}.$$

По рис. 16 находим при  $t = 100$

$$\mu \approx 0,235 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -0,001385.$$

Следовательно

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -0,235 \cdot 15,72 \cdot 10^{-3} - 9,97(-0,001385) = 0,0101,$$

или после интегрирования в предположении линейной зависимости  $C_P$  от  $P$

$$C_P = C_P^* + 0,00101P \approx 9,97 + 0,05 = 10,02.$$

Этот результат отличается от указанной в условии примера величины на  $0,8\%$ .

### Задачи

1. Показать, что для газа, подчиняющегося уравнению (IV, 1), общее уравнение

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{см. задачу 6, стр. 76})$$

приобретает следующий вид:

$$C_P - C_V \approx R + \frac{2a}{RT^2} P.$$

Какие выводы вытекают из этого уравнения?

2. 1) Показать, что для газа, подчиняющегося уравнению (IV, 2), уравнение (IV, 20) примет вид

$$C_P \approx C_P^* + \frac{81}{32} \frac{RT_{\text{кр.}}^3}{P_{\text{кр.}} T^3} P.$$

2) Воспользовавшись выведенным уравнением, найти  $C_P^*$  для газообразного  $n$ -пентана при  $t = 100$ , если

$$C_{P=1} = 34,7 \pm 0,2 \text{ [ФХК, 1]}, \quad t_{\text{кр.}} = 198,0 \quad \text{и} \quad P_{\text{кр.}} = 33,0 \text{ [Кар]}.$$

Можно ли в данном случае пренебречь разницей между  $C_{P=1}$  и  $C_P^*$ ?

3. Найти молярную теплоемкость метана при  $t = 100$  и  $P = 100$ . Расчет произвести:

1) по уравнению, выведенному при решении примера 1;

2) по уравнению, выведенному при решении задачи 2.

Принять  $a = 2,264 \cdot 10^6$ ;  $b = 42,78$  [Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750];  $P_{\text{кр.}} = 45,8$  и  $t_{\text{кр.}} = -82,2$  [Кар]. Зависимость  $C_P^* = \varphi(T)$  заимствовать из условия примера 2.

Результат расчета сравнить с величиной  $C_P = 10,8$ , найденной обработкой экспериментальных данных [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

4. Найти разность между  $C_P$  и  $C_V$  для метана при  $t = 100$  и  $P = 50$ , если для него  $a = 2,264 \cdot 10^6$ ,  $t_{кр.} = -82,2$  и  $P_{кр.} = 45,8$  [Кар]. Расчет произвести с помощью уравнений, выведенных 1) при решении задачи 1; 2) при решении задачи 2.

Результаты расчета сравнить с величиной  $2,6 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ , полученной на основании опытных данных [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

5. 1) Если воспользоваться уравнением (IV, 3) для определения величины  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$ , то уравнение (IV, 20) после некоторого упрощения превращается в приближенную формулу

$$C_P = C_P^* + \left[ \frac{2A_0}{RT^2} + \frac{12c}{T^4} \right] P,$$

где  $A_0$  и  $c$  — постоянные уравнения (IV, 3).

2) Рассчитать по этому уравнению  $C_P$  метана при  $t = 100$  и  $P = 100$ , если для него  $A_0 = 2,2769$  и  $c = 12,83 \cdot 10^4$  ( $R = 0,08206$ ), а  $C_P^* = 9,6$  [Кар].

Результат расчета сравнить с величиной  $C_P = 10,8$ , найденной обработкой экспериментальных данных [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

6. Зависимость  $C_V$  от  $V$  при изотермическом процессе выражается уравнением

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

(см. пример 3, стр. 66).

Показать, что для газа, подчиняющегося уравнению (IV, 1), изохорная теплоемкость при  $T = \text{const}$  не зависит от объема.

7. Можно ли пользоваться уравнением (IV, 4)

$$PV = A + BP + cT$$

для расчета зависимости  $C_P$  от  $P$ ?

8. Ниже приводится зависимость теплосодержания перегретого водяного пара от температуры при  $P = 120 \text{ кг/см}^2$  [Вук]:

|                     |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$                 | 330   | 340   | 350   | 360   | 370   | 380   | 390   | 400   |
| $H, \text{ кал/кг}$ | 654,0 | 668,9 | 681,3 | 692,5 | 702,7 | 712,1 | 720,9 | 729,2 |

Найти  $(C_P)_{H,0}^t$  при  $P = 120 \text{ кг/см}^2$  и  $t = 352$ . Результат решения сопоставить с экспериментальной величиной, равной  $1,2 \text{ кал/кг} \cdot \text{град}$ . [Вук].

9. Найти  $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T$  для воздуха при  $T = 300$ , если зависимости дифференциального дроссель-эффекта и теплоемкости от температуры выражаются уравнениями

$$\mu = -0,1975 + \frac{138,3}{T} - \frac{319,0}{T^2} \text{ и } C_P \approx 6,50 + 0,001T.$$

#### 4. ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ

Теплосодержание вычисляется по уравнению

$$H - H^* = \int_{T^*}^T C_P dT + \int_{P_i}^{P_s} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP, \quad (\text{IV}, 23)$$

где  $H^*$  — значение теплосодержания при некотором значении  $P^*$  и  $T^*$ , например при  $t = 0$  и  $P = 1$ .

Второй член правой части уравнения (IV, 23), учитывающий влияние давления на теплосодержание, определяется на основе зависимости  $P - V - T$  по экспериментальным данным или с помощью уравнения состояния; если в основу расчета положены величины  $z$  (IV, 5) или  $\mu$  (IV, 26), то уравнение (IV, 23) примет следующий вид:

$$H - H^* = \int_{T^*}^T C_P dT - \int_{P^*}^P \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{RT^2}{P} dP \quad (\text{IV}, 24)$$

и

$$H - H^* = \int_{T^*}^T C_P dT - \int_{P^*}^P (\mu C_P) dP. \quad (\text{IV}, 25)$$

Последовательный расчет по уравнениям (IV, 24) и (IV, 25) позволяет произвести проверку точности экспериментальных данных.

Расчет теплосодержания реальных газов см. также 1 раздел главы VI.

#### Примеры

1. Найти изменение теплосодержания при переводе 1 моля метана от состояния  $P^* = 1$  и  $t^* = 0$  до состояния  $P = 200$  и  $t = 200$ . Для расчета воспользоваться следующими данными [ФХК, 1, 192; 2, 312]:

при  $P = 1$

|                                              |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t \dots \dots \dots$                        | 0     | 50    | 100   | 150   | 200   |
| $C_P, \text{ кал/г} \cdot \text{град} \dots$ | 0,514 | 0,562 | 0,609 | 0,653 | 0,696 |

при  $t = 200$

|                                                                    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P \dots \dots \dots$                                              | 10    | 40    | 60    | 100   | 140   | 160   | 180   | 200   |
| $V \dots \dots \dots$                                              | 3879  | 968   | 644,7 | 388,0 | 279,2 | 245,2 | 219,3 | 198,6 |
| $\frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \dots$ | 1,016 | 1,060 | 1,088 | 1,135 | 1,171 | 1,182 | 1,191 | 1,176 |

Решение. В соответствии с данными, приведенными в условии примера, изменение теплосодержания, обусловленное возрастанием температуры, находим при низком давлении, а изменение теплосодержания, обусловленное возрастанием давления, находим при высокой температуре. В силу независимости изменения свойства от пути процесса общее изменение теплосодержания на этих звеньях процесса равно искомой величине.

Так как в данном случае имеет место линейное изменение  $C_p$  с  $t$ , то первый член правой части уравнения (IV, 23) проще всего

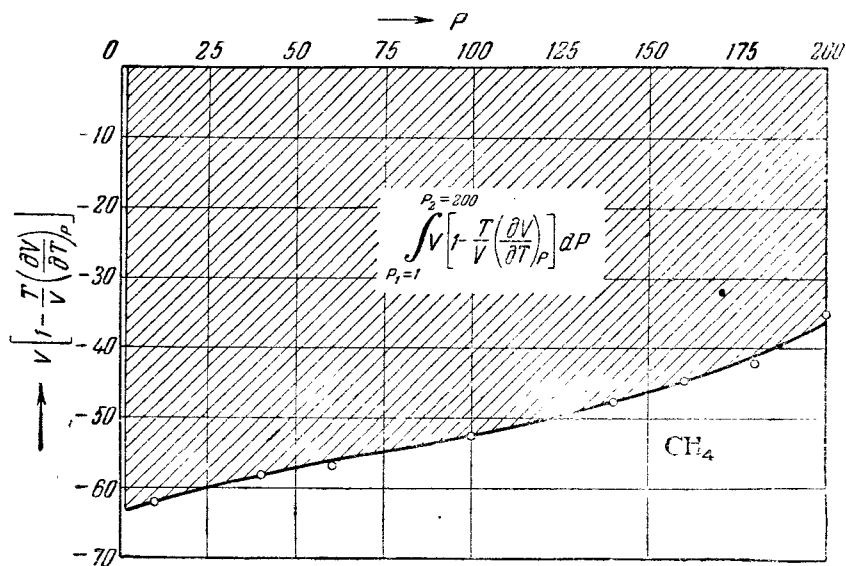


Рис. 17.

определить аналитически. По приведенным в условии данным получаем

$$\int_0^{200} C_p dt = \frac{0,514 + 0,696}{2} \cdot 200 \cdot 16,04 = 1941 \text{ кал/моль.}$$

Второй член уравнения (IV, 23) определяем по графику

$$V \left[ 1 - \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \varphi(P) \text{ (рис. 17).}$$

$$\int_1^{200} V \left[ 1 - \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = -10\,300 \text{ мл} \cdot \text{атм} = -249 \text{ кал/моль.}$$

Поэтому

$$\Delta H = 1941 + (-249) = 1692.$$

2. Показать, что зависимость теплосодержания от давления для газа, подчиняющегося уравнению (IV, 2), выражается уравнением

$$H_2 - H_1 = \frac{9}{128} \frac{RT_{кр.}}{P_{кр.}} \left( 1 - 18 \frac{T_{кр.}^2}{T^2} \right) (P_2 - P_1).$$

Решение. Так как зависимость теплосодержания от давления выражается уравнением

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

(см. задачу 5, стр. 75), то необходимо определить значения  $V$  и  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ . Для этого перепишем уравнение (IV, 2) в виде

$$\begin{aligned} V &= \frac{RT}{P} \left[ 1 + \frac{9}{128} \frac{PT_{кр.}}{P_{кр.}} \left( 1 - 6 \frac{T_{кр.}^2}{T^2} \right) \right] = \\ &= \frac{RT}{P} + \frac{9RT_{кр.}}{128P_{кр.}} \left( 1 - 6 \frac{T_{кр.}^2}{T^2} \right) \end{aligned}$$

или

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{9}{128} \frac{RT_{кр.}}{P_{кр.}} - \frac{54}{128} \frac{RT_{кр.}^3}{P_{кр.}T^2},$$

откуда

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{108}{128} \frac{RT_{кр.}^3}{P_{кр.}T^3} \quad \text{и} \quad T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} + \frac{108}{128} \frac{RT_{кр.}^3}{P_{кр.}T^2}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} + \frac{9}{128} \frac{RT_{кр.}}{P_{кр.}} - \frac{54}{128} \frac{RT_{кр.}^3}{P_{кр.}T^2} - \\ &- \frac{RT}{P} - \frac{108}{128} \frac{RT_{кр.}^3}{P_{кр.}T^2} = \frac{9}{128} \frac{RT_{кр.}}{P_{кр.}} \left( 1 - 6 \frac{T_{кр.}^2}{T^2} - 12 \frac{T_{кр.}^2}{T^2} \right) = \\ &= \frac{9}{128} \frac{RT_{кр.}}{P_{кр.}} \left( 1 - 18 \frac{T_{кр.}^2}{T^2} \right). \end{aligned}$$

При интегрировании этого уравнения получаем искомое выражение.

3. На рис. 18 нанесена зависимость коэффициентов сжимаемости этана от температуры при различных давлениях (средние из имеющихся экспериментальных данных) [ФХК, 2, 203—204].

Найти изменение теплосодержания при изотермическом сжатии 1 моля этана от  $P_1 = 17$  до  $P_2 = 68$ , если  $t = 101,4$ .

Результат расчета сопоставить с величинами  $H_{P=17,01} = 113,30$  и  $H_{P=68,04} = 95,36$  [ФХК, 2, 277], найденными по зависимости теплоемкости от температуры.

Решение. В точках на изобарах, где  $t=104,4$ , проводим касательные и определяем  $\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P$ . Получаем следующие результаты:

|                                                                   |       |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|
| $P$ . . . . .                                                     | 13,6  | 34,0 | 54,4 | 68,0 |
| $\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \cdot 10^3$ . .     | 0,467 | 1,24 | 2,26 | 2,91 |
| $\frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P$ . . | 9,73  | 10,2 | 11,8 | 12,1 |

Далее строим график в координатах  $\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \frac{RT^2}{P} = \varphi(P)$  (рис. 19). В соответствии с уравнением (IV,24) искомая величина определяется

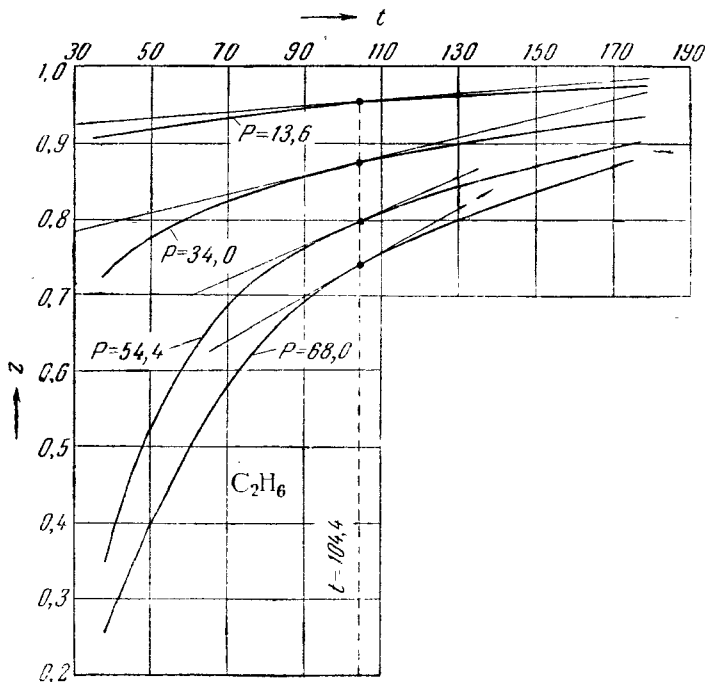


Рис. 18.

площадью, ограниченной ординатами  $P_1=17$  и  $P_2=68$ , осью абсцисс и построенной прямой. Эта площадь эквивалентна величине

$$\Delta H = 569.$$

Полученный результат находится в хорошем согласии с величиной, приведенной в условии примера, так как  $(113,30 - 95,36) \cdot 30,07 = 539$ ,

### Задачи

1. Вывести с помощью уравнения (IV, 23) уравнение для расчета изменения теплосодержания при изотермическом сжатии газа, подчиняющегося уравнению (IV, 1).

2. Рассчитать с помощью уравнения, выведенного при решении примера 2, изменение молярного теплосодержания аммиака при его

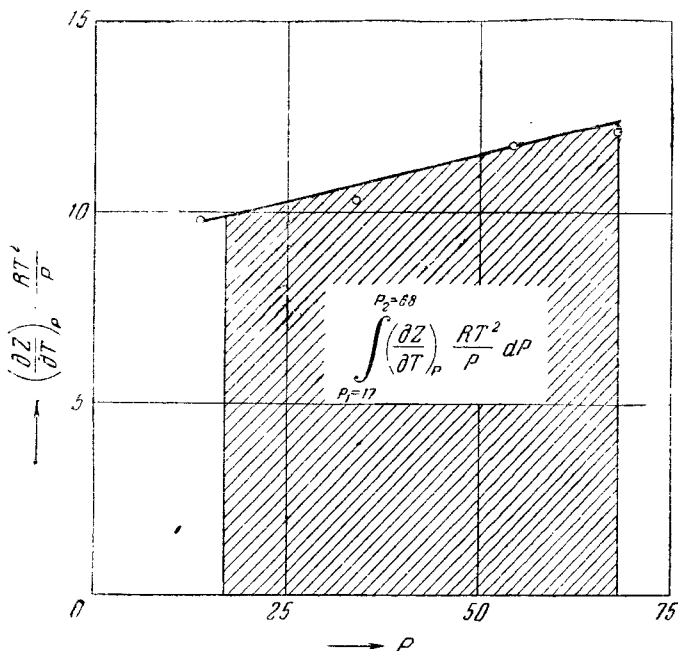


Рис. 19.

расширении от  $P_1 = 1$  до бесконечно-малого давления (когда газ ведет себя как идеальный), если  $t = 200$ ,  $t_{кр.} = 132,4$  и  $P_{кр.} = 111,5$  [Кар].

Можно ли пренебречь найденной величиной, если точность обработки экспериментальных данных, на основе которых вычислены значения теплосодержания аммиака при высоких давлениях ( $P > 100$ ), оценивается в 1—3% [Я. С. Казарновский, М. Х. Карапетянц, ЖФХ, 17, 172 (1943)], а значение  $H$  при  $t = 200$  и  $P = 20$  (давление, начиная с которого производился расчет) отличается от значения при  $P = 1$  на 134 кал?

3. Пользуясь уравнением (IV, 23) показать справедливость уравнения (IV, 24).

4. Найти изменение теплосодержания при сжатии аммиака от  $P_1 = 20$  до  $P_2 = 200$ , если  $t = 200$ . Для расчета воспользоваться



приведенными ниже значениями молярного объема аммиака при различных давлениях и температурах [Я. С. Казарновский, М. Х. Каранетьяни, ЖФХ, 17, 172 (1913)]:

| $P \backslash t$ | 20   | 40    | 60    | 80    | 100   | 125   | 150   | 175   | 200   |
|------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 150              | 1633 | 760,7 | 468,1 | 319,4 | 226,7 | 150,2 | 66,40 | 51,66 | 46,88 |
| 175              | 1752 | 831,2 | 522,2 | 366,6 | 271,7 | 194,0 | 139,7 | 93,30 | 72,94 |
| 200              | 1866 | 892,7 | 570,8 | 408,2 | 310,9 | 231,6 | 176,7 | 136,7 | 107,4 |
| 225              | 1978 | 956,7 | 616,1 | 445,5 | 342,9 | 260,4 | 204,7 | 164,9 | 135,1 |
| 250              | 2089 | 1016  | 659,1 | 480,3 | 373,2 | 287,1 | 229,2 | 193,5 | 157,1 |

5. Рассчитать изменение теплосодержания при изотермическом сжатии 1 моля *изо*-бутана ( $t=87,8$ ) от  $P_1=0$  до  $P_2=15$  по следующим значениям дифференциального дроссель-эффекта и теплоемкости для *изо*-бутана при  $t=87,8$  [ФХК, 2; 1]:

|                    |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P$ . . . . .      | 0      | 1      | 2,72   | 5,44   | 8,51   | 11,91  | 15,31  |
| $\mu$ . . . . .    | 0,60   | 0,76   | 1,00   | 1,31   | 1,56   | 1,76   | 1,90   |
| $C_P$ , кал/г·град | 0,4293 | 0,4332 | 0,4406 | 0,4542 | 0,4735 | 0,5019 | 0,5431 |

### 5. ДРОССЕЛЬ-ЭФФЕКТ

Дифференциальный дроссель-эффект определяется уравнением

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \Gamma}{C_P}, \quad (\text{IV}, 26)$$

числитель правой части которого конкретизируется либо с помощью экспериментальных данных по сжимаемости, либо посредством соответствующего уравнения состояния.

В точке инверсии ( $T_{\text{инв.}}$ ,  $P_{\text{инв.}}$ ) дифференциальный дроссель-эффект меняет знак на обратный.

Уравнение (IV, 26) можно записать следующим образом:

$$\mu = \frac{1}{C_P} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (\text{IV}, 27)$$

или

$$\mu = - \frac{RT^2}{C_P P} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{IV}, 28)$$

Для расчета пользуются также уравнением

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial \ln C_P}{\partial P} \right)_T - \mu \left( \frac{\partial \ln C_P}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{IV}, 29)$$

## Интегральный дроссель-эффект

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \alpha dP$$

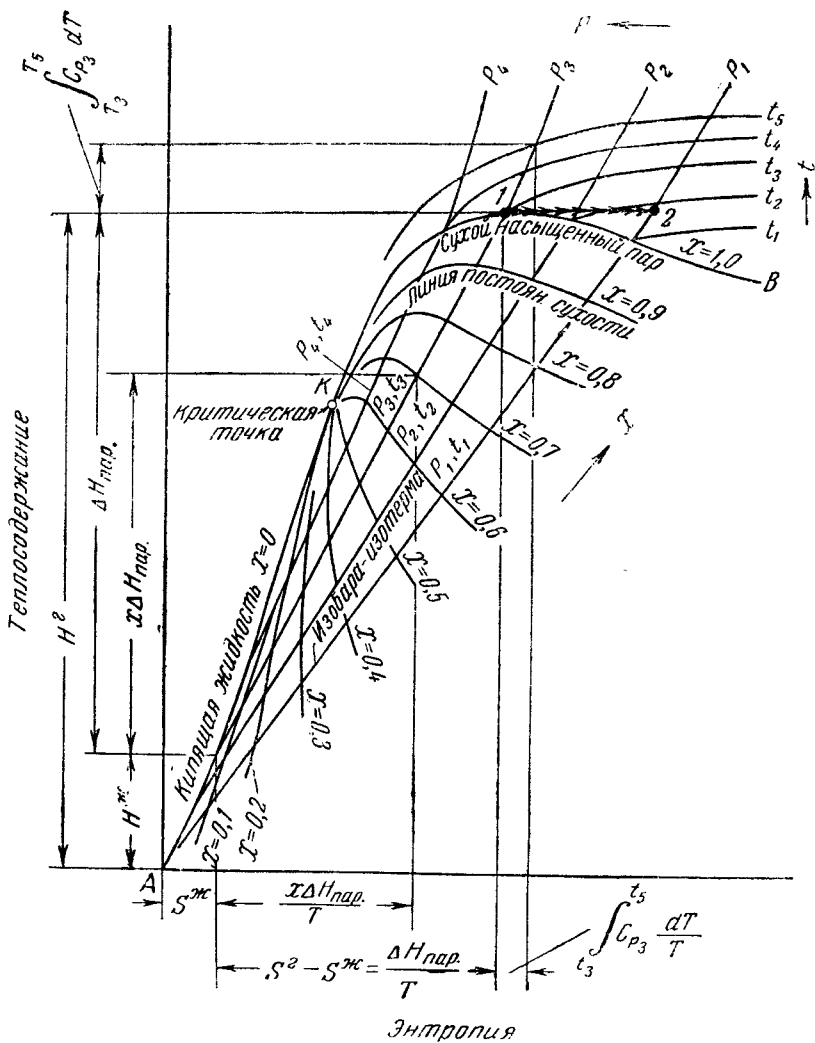


Рис. 20.

обычно определяется графически с помощью диаграмм  $S-H$  (рис. 20) или  $S-T$  (рис. 21) на основании условия  $H_1 = H_2$  по величинам  $P_1$ ,  $t_1$  и  $P_2$  (см. схемы на рис. 20 и 21). Кроме того,

можно использовать и таблицы термодинамических свойств, а также непосредственное интегрирование зависимости  $\mu$  от  $P$  (графическое или аналитическое).

Расчет дроссель-эффекта см. также 1 раздел главы VI.

### Примеры

1. При  $P=200$  и  $t=225$  теплоемкость аммиака  $C_p=20,5$ .

Зависимость молярного объема от температуры для аммиака при  $P=200$  выражается следующими данными [Я. С. Казарновский, М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, 17, 172 (1943)]:

|         |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ . . | 175   | 200   | 225   | 250   | 275   |
| $V$ . . | 72,94 | 107,4 | 135,1 | 157,1 | 176,8 |

Найти дифференциальный дроссель-эффект при  $t=225$ .

Решение. По приведенным в условии задачи данным строим изобару  $V=\varphi(T)$  и находим графическим дифференцированием, что при  $t=225$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 1.$$

Тогда в соответствии с уравнением (IV, 26)

$$\mu = \frac{498,2 \cdot 1 - 135,1}{20,5 \cdot 41,29} = 0,429.$$

2. Показать, что для газа, подчиняющегося уравнению (IV, 1), уравнение (IV, 26) примет вид

$$\mu \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}}{C_p}.$$

Как можно упростить последнее уравнение для низких давлений и высоких температур?

Решение. Из уравнения (IV, 1) следует, что

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx V - b + \frac{2a}{RT} - \frac{3abP}{R^2T^2} \quad \text{и} \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \approx \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}.$$

Поэтому

$$\mu \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}}{C_p}.$$

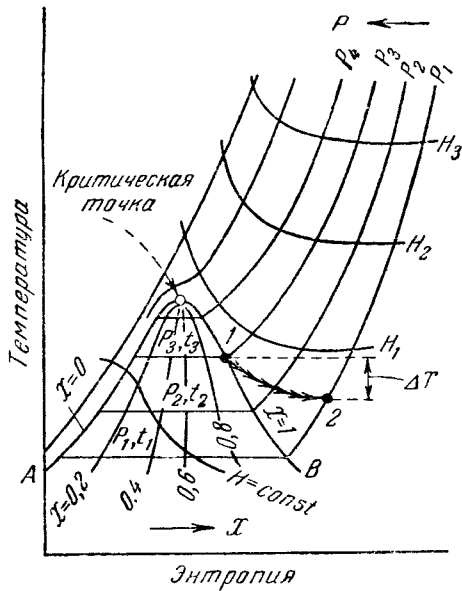


Рис. 21.

При низком давлении и высокой температуре можно принять  $\frac{3abP}{R^2T^2} \approx 0$ ; тогда получим

$$\mu \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}.$$

3. Воспользовавшись уравнением (IV, 26) и считая  $C_P = \text{const}$  и  $\mu = \frac{a}{T^n}$  (где  $a$  и  $n$  — постоянные), показать, что уравнение состояния реального газа имеет вид

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{aC_P}{(n+1)T^n}.$$

При решении воспользоваться тем, что газ приближается к состоянию идеального газа при  $T_P = \text{const} \rightarrow \infty$ .

Решение. Подставив в уравнение (IV, 26) приведенные значения  $C_P$  и  $\mu$ , получим

$$\frac{aC_P}{T^n} = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V.$$

Делим обе части на  $T^2$ ; тогда

$$\frac{aC_P}{T^{n+2}} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) - V}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{T} \right)_P$$

или

$$\frac{V}{T} = - \frac{aC_P}{(n+1)T^{n+1}} + \varphi(P). \quad (\text{a})$$

Принимая при  $T_P = \text{const} \rightarrow \infty$  газ идеальным, имеем

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{P},$$

откуда

$$\varphi(P) = \frac{R}{P}.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (a) получаем искомое уравнение.

4. Насыщенный водяной пар при  $t = 200$  дросселируется до  $P = 2$  кг/см<sup>2</sup>.

Найти интегральный дроссель-эффект и изменение энтропии при дросселировании. Расчет произвести:

- 1) с помощью  $S-H$ -диаграммы;
- 2) по таблицам водяного пара [Вук].

Решение. 1. По  $S-H$ -диаграмме для водяного пара Вукаловича [Вук, вкладка] находим положение точки 1 ( $P_1 \approx 16$  кг/см<sup>2</sup>) (см. схему на рис. 20) и через нее проводим горизонтальную линию

( $H \approx 667$  ккал/кг) до пересечения с изобарой  $P = 2$  кг/см<sup>2</sup>; получаем точку 2, характеризующую конечное состояние; по диаграмме находим конечную температуру  $t_2 \approx 160$ . Следовательно, при падении давления с 16 до 2 кг/см<sup>2</sup> температура повызится на 40°.

Изменение энтропии равно

$$1,754 - 1,536 = 0,218 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град.}$$

2) По таблицам Вукаловича [Вук, 18] давление насыщенного пара при  $t = 200$  равно  $P_1 = 15,857$  кг/см<sup>2</sup>; принимаем  $P_1 \approx 16$ . Затем на стр. 38 таблиц Вукаловича находим значение  $t_2$  (ответчающее  $P_2 = 2$  кг/см<sup>2</sup> и  $H_2 = 667$  ккал/кг); оно оказывается равным примерно 161°С; следовательно, интегральный дроссель-эффект равен 39°.  $\Delta S = 1,7548 - 1,5358 = 0,219$  ккал/кг · град.

### Задачи

1. Вычислить дифференциальный дроссель-эффект для метана при  $P = 50$  и  $t = 100$  и сравнить с экспериментальной величиной, равной примерно 0,239 [ФХК, 2], если при указанных условиях значения  $V$ ,  $\frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  и  $C_P$  соответственно равны 593,5; 1,170 и 10,0 [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

2. С помощью уравнения, выведенного при решении примера 2, найти дифференциальный дроссель-эффект для азота при  $P = 60$  и  $t = 25$ , если  $C_P = 7,6$  [Г. Кертис, Связанный азот, стр. 210],  $a = 1,348 \cdot 10^6$  и  $b = 38,6$  [Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750].

Результат расчета сравнить с опытной величиной, равной 0,169 [С. Я. Герш, Глубокое охлаждение, „Советская наука“ 1947, стр. 351].

3. Какой вид будет иметь уравнение  $\mu = \varphi(P, T)$  для 1:3-азотоводородной смеси, если И. Ф. Голубев и Н. В. Кульчицкий [ЖХП, 6, 36 (1938)] в результате изучения теплоемкости данной смеси в интервале  $t = 25 \div 150$  и  $P = 1 \div 500$  кг/см<sup>2</sup> нашли следующее уравнение для расчета зависимости  $C_P = \varphi(P, t)$

$$C_P = 6,93 + 0,0004 t + (260 - 0,76t) \cdot 10^{-5} P - (28,37 - 0,0874 \cdot t) \cdot 10^{-7} P^2.$$

4. Найти точку инверсии для азота при  $P = 180$ . Для расчета воспользоваться уравнением, выведенным при решении примера 2. Константы уравнения (IV, 1) равны

$$a_{N_2} = 1,348 \cdot 10^6; \quad b_{N_2} = 38,6$$

[Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, стр. 750].

Результаты решения сопоставить с экспериментальными данными, равными  $-134,7$  и  $235^\circ\text{C}$  [Ребук и Остерберг, Phys. Rev., 48, 450 (1935)].

5. Если газ подчиняется уравнению состояния (IV,3), то уравнение (IV, 26) можно преобразовать в следующее приближенное соотношение

$$\mu = \frac{\left(-B_0 + \frac{2A}{RT} + \frac{4c}{T^3}\right) + \left(\frac{2B_0b}{RT} - \frac{3A_0a}{R^2T^2} + \frac{5B_0c}{RT^4}\right)P}{C_P},$$

где  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $a$ ,  $b$  и  $c$  — константы уравнения состояния (IV,3).

Требуется определить дифференциальный дроссель-эффект для азота при  $P=60$  и  $t=25$ , если  $C_P=7,6$ , а константы уравнения равны [Кар]:

$$A_0 = 1,3445; \quad B_0 = 50,46 \cdot 10^{-3},$$

$$a = 26,17 \cdot 10^{-3}, \quad b = -6,91 \cdot 10^{-3}, \quad c = 4,20 \cdot 10^4 \text{ и } R = 0,08206.$$

Результат расчета сравнить с экспериментальными данными и с результатом решения задачи 2.

6. С помощью уравнения, приведенного в условии задачи 5, найти инверсионную температуру воздуха при  $P=140$ , если константы уравнения (IV, 3) равны [Кар]:

$$A_0 = 1,3012; \quad a = 19,31 \cdot 10^{-3}; \quad B_0 = 46,11 \cdot 10^{-3};$$

$$b = -11,01 \cdot 10^{-3}; \quad c = 4,34 \cdot 10^4.$$

7. Найти с помощью  $S-H$ -диаграммы [Вук, вкладка] изменение температуры при дросселировании влажного водяного пара, если

$$P_1 = 20 \text{ кг/см}^2, \quad P_2 = 1 \text{ кг/см}^2 \text{ и } t_2 = 120.$$

8. Дифференциальный дроссель-эффект для воздуха при  $t=0$  равен следующим величинам [С. Я. Герш, Глубокое охлаждение, 1947, стр. 351]:

|                 |        |        |        |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P$ . . . . .   | 1      | 20     | 60     | 100    | 140    | 180    |
| $\mu$ . . . . . | 0,2663 | 0,2443 | 0,2143 | 0,1782 | 0,1445 | 0,1125 |

Найти интегральный дроссель-эффект при падении давления от  $P_1=150$  до  $P_2=0$ . Результат расчета сравнить с опытной величиной, равной примерно  $36,7^\circ$  (там же, стр. 70).

## ГЛАВА V

### ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

#### 1. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

Условие равновесного сосуществования двух фаз в однокомпонентной системе (кипящая жидкость и насыщенный пар, твердое тело и жидкость, твердое тело и пар или смесь двух изоморфных модификаций) выражается *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{равн.}} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (V, 1)$$

где  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{равн.}}$  — производная, характеризующая взаимосвязь давления и температуры на кривой равновесия сосуществующих фаз;

$V''$  и  $S''$  — объем и энтропия вещества в получающейся фазе \*;

$V'$  и  $S'$  — объем и энтропия вещества в исходной фазе;

$\Delta H = H'' - H' = T\Delta S$  — теплота превращения фазы (') в фазу ("). Как правило,  $\Delta H$ ,  $V'$ ,  $V''$ ,  $S'$  и  $S''$  относят к 1 молю или к единице веса (1 г или 1 кг).

Эти величины соответственно равны: 1) для парообразования — изменению давления насыщенного пара с температурой (кривизне линии равновесия жидкость — пар), теплоте парообразования и увеличению объема энтропии при парообразовании; 2) для плавления — изменению температуры плавления с давлением  $\left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_{\text{равн.}}$ , т. е. зависимости  $t$  от  $P$  на кривой плавления, теплоте плавления и изменению объема и энтропии при плавлении; 3) для возгонки — зависимости  $P$  от  $t$  на кривой равновесия твердое тело — пар, теплоте возгонки и увеличению объема и энтропии при возгонке; 4) для превращения одной твердой модификации в другую — взаимосвязи  $P$  и  $t$  при равновесии этих фаз, теплоте и изменением объема и энтропии при фазовом превращении.

Если возможно пренебречь объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) по сравнению с объемом насыщенного

\* Обычно получающейся фазой считают фазу, более богатую энергией.

пара и считать пар подчиняющимся уравнению Менделеева-Клапейрона, то уравнение (V, 1) переходит в

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad (\text{V, 2})$$

или

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{V, 2a})$$

или

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad (\text{V, 2б})$$

где  $\Delta H$  — молярная теплота парообразования (или возгонки).

Допуская в первом приближении, что

$$\Delta H = \text{const},$$

после интегрирования уравнения (V, 2a) получим

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad (\text{V, 3})$$

или

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{V, 3a})$$

При ориентировочных расчетах можно пользоваться величиной молярной теплоты парообразования в нормальной точке кипения, найденной на основании приближенного соотношения

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \approx 21, \quad (\text{V, 4})$$

известного как *правило Трутона*.

Другим методам расчета давления пара и теплот фазовых превращений посвящены разделы 2 и 4. Методы расчета теплот плавления и парообразования рассмотрены также в главе VII.

Приближенные методы расчета свойств на кривых равновесия жидкость — пар рассмотрены во 2 разделе главы VI.

### Примеры

1. На основании исследований Н. А. Пушина и И. В. Гребенщикова [ЖРФХО, 44, 112 (1912)] изменение температуры плавления дифениламина  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]$  при изменении давления в точке плавления ( $54^\circ \text{C}$ ) можно принять примерно равным  $0,027 \text{ град/атм.}$

Найти молярную теплоту плавления дифениламина, если плавление сопровождается увеличением объема, равным  $95,8 \text{ мл/кг.}$

Результат расчета сравнить с опытной величиной  $\Delta H_{\text{пл.}} = 4270$  [ТЭС, 7, 326].

Решение. В соответствии с уравнением (V, 1)

$$\Delta H_{\text{пл.}} = T \Delta V \frac{\partial P}{\partial T} = 327,2 \frac{95,8 \cdot 169,2}{1000} \cdot \frac{1}{0,027} = 196\,000 \frac{\text{атм} \cdot \text{мл}}{\text{моль}}.$$



Так как 1 *кал* эквивалентна 41,293 *атм · мл*, то

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{196\,000}{41,293} = 4760,$$

что отличается от экспериментальной величины на 11,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

2. Можно ли принять для воды при  $t = 100$  и 369

$$\frac{\partial P}{\partial T} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

(считая  $\Delta t = 2$ ), если при указанных температурах объем насыщенного пара соответственно равен 1,673 и 0,06524 *м<sup>3</sup>/кг*, а объем кипящей жидкости 0,0010435 и 0,00218 *м<sup>3</sup>/кг*. Теплоты парообразования воды соответственно равны 538,9 и 116,3 *ккал/кг* [Вук, 16, 21].

Решение. При  $t = 100$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{538,9 \cdot 18,016 \cdot 41,293}{373,16 \cdot \frac{(1,673 - 0,0010435) \cdot 10^6}{10^3} \cdot 18,016} = 0,03567.$$

По таблицам Вукаловича [Вук, 16]

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{1,0707 - 0,9969}{1,0332 (101 - 99)} = \frac{0,0738}{2,0664} = 0,03572.$$

Разница между точным и приближенным значением составляет 0,15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

При  $t = 369$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{116,3 \cdot 18,016 \cdot 41,293}{642,16 \cdot \frac{(0,00524 - 0,00218) 10^6 \cdot 18,016}{10^3}} = 2,444.$$

По таблицам Вукаловича [Вук, 21]

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{214,68 - 209,60}{(370 - 368) 1,0332} = \frac{5,08}{2,0664} = 2,459.$$

Разница (0,61<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) обусловлена не увеличением кривизны линии  $P = \varphi(t)$  (так как интервал температур очень мал), а меньшей точностью экспериментальных данных.

Следовательно, в обоих случаях точность замены  $\frac{\partial P}{\partial T}$  на  $\frac{\Delta P}{\Delta T}$  (при  $\Delta T = 2$ ) можно признать достаточно удовлетворительной.

3. В. Я. Курбатов нашел, что зависимость  $t_{\text{кип}}$  от  $P$  для хлороформа выражается следующими данными [К, 35]:

|                 |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| $P$ , мм . . .  | 50   | 100  | 150  | 200  | 300  | 400  |
| $t$ , . . . . . | —1,0 | 14,4 | 20,4 | 25,8 | 34,0 | 42,3 |
| $P$ , мм . . .  | 500  | 600  | 700  | 800  | 850  |      |
| $t$ , . . . . . | 49,3 | 54,1 | 58,3 | 62,5 | 64,2 |      |

Найти теплоту парообразования хлороформа при  $t_1 = 16$  и  $t_2 = 61$  и сравнить с опытными данными, соответственно равными 66 и 59,7 кал/г (там же, стр. 100).

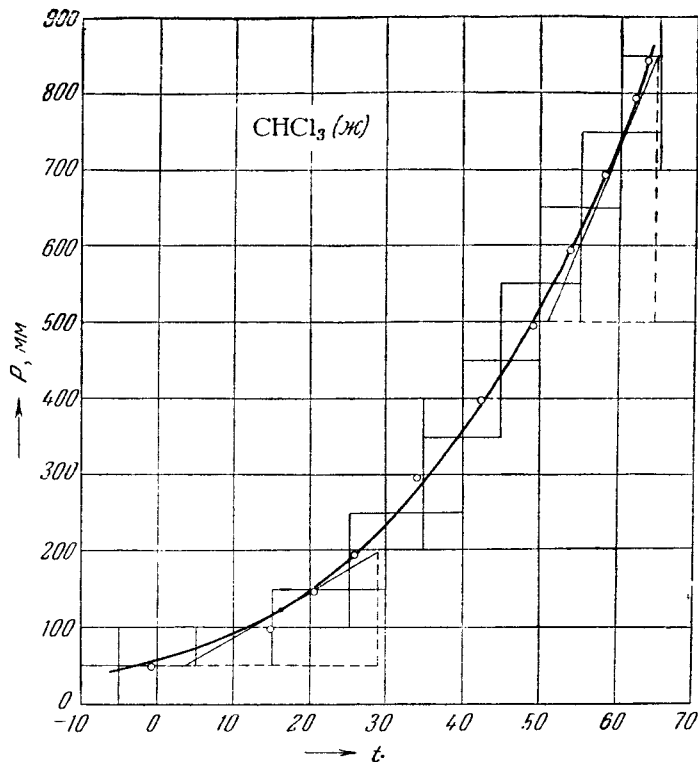


Рис. 22.

Решение. Строим график (рис. 22) в координатах  $P = \varphi(T)$  и графическим дифференцированием находим, что при  $t = 16$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{150}{25,5} = 5,88 \text{ мм/град.}$$

В соответствии с уравнением (V,2),

$$5,88 = \frac{\Delta H_{\text{пар.}} \cdot 125}{1,987 \cdot 289,2^2},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар.}} = \frac{5,88 \cdot 1,987 \cdot 289,2^2}{125} = 7817 = \frac{7817}{119,4} = 65,5 \text{ кал/г.}$$

При  $t = 61$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{350}{14} = 25,0$$

или в соответствии с уравнением (V, 2)

$$25,0 = \frac{\Delta H_{\text{пар.}} \cdot 760}{1,987 \cdot 334,2^2},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар.}} = \frac{25,0 \cdot 1,987 \cdot 334,2^2}{760} = 7300 = \frac{7300}{119,4} = 61,1 \text{ кал/г.}$$

Обе величины совпадают с экспериментальными данными в пределах ошибок графического дифференцирования и ошибок опыта.

4. М. А. Опыхтина и Н. А. Флейшер [ЖОХ, 7, 2016 (1937)], исследовав давление пара над твердым пятихлористым ниобием, получили при низких температурах следующие данные:

|                 |      |      |       |       |       |       |
|-----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ , . . . 100 | 151  | 181  | 190,5 | 200,5 | 210,5 | 219,5 |
| $P$ , мм . 0,74 | 13,2 | 85,7 | 148,4 | 215,8 | 331,2 | 489,3 |

Найти  $\Delta H_{\text{возг.}}$  (графически) и температуру кипения пятихлористого ниобия; сопоставить последнюю величину с экспериментальной (240—241°С) [А. Н. Крестовников и А. С. Шахов, Термодинамические и физико-химические свойства редких металлов, 1939, стр. 159].

Решение. Вычисляем по приведенным данным значения  $\frac{1}{T}$  и  $\lg P$ :

|                                |        |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{1}{T} \cdot 10^5$ . . . | 268    | 236   | 220   | 216   | 211   | 207   | 203   |
| $\lg P$ . . . .                | —0,131 | 1,121 | 1,933 | 2,171 | 2,334 | 2,520 | 2,690 |

Полученные величины наносим на график  $\lg P = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  (рис. 23) и по углу наклона в соответствии с уравнением (V, 26) определяем  $\Delta H_{\text{возг.}}$ :

$$\Delta H_{\text{возг.}} \approx -4,575 \frac{2,0 - 0}{0,00217 - 0,00264} = 19\,500.$$

Для определения нормальной температуры кипения находим по рис. 23 значение абсциссы, отвечающее значению ординаты  $\lg 760$  (2,88). Получаем

$$\frac{1}{T_{\text{н. т. к.}}} = 0,00198$$

или

$$T_{\text{н. т. к.}} = 505,1 = 232^\circ \text{С},$$

что отличается от приведенной в условии примера величины на 8—9°.

5. Давление насыщенного пара ртути в интервале 0—450°С можно выразить [ГК, 3, 124] уравнением

$$\lg P (\text{мм}) = -\frac{3276,628}{T} - 0,6519904 \lg T + 9,9073436.$$

Найти  $\Delta H_{\text{пар.}}$  в нормальной точке кипения (357°С) и сопоставить со средним из значений, найденных Д. Н. Коноваловым [Z. phys. Chem., 1, 39 (1887)] и В. Я. Курбатовым [Z. phys. Chem., 43, 104 (1903)]:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}} &= \\ &= \frac{15\,500 + 13\,600}{2} = 14\,550. \end{aligned}$$

Решение. Умножаем обе части приведенного в условии примера уравнения на 2,303:

$$\begin{aligned} \ln P (\text{мм}) &= \frac{-3276,628 \cdot 2,303}{T} - \\ &- 0,6519904 \ln T + \\ &+ 9,9073436 \cdot 2,303, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} \frac{d \ln P}{dT} &= \\ &= \frac{3276,628 \cdot 2,303}{T^2} - \frac{0,6519904}{T} \end{aligned}$$

или в соответствии с уравнением (V, 2a)

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{R \cdot t^2} = \frac{3276 \cdot 2,303}{T^2} - \frac{0,6519904}{T}.$$

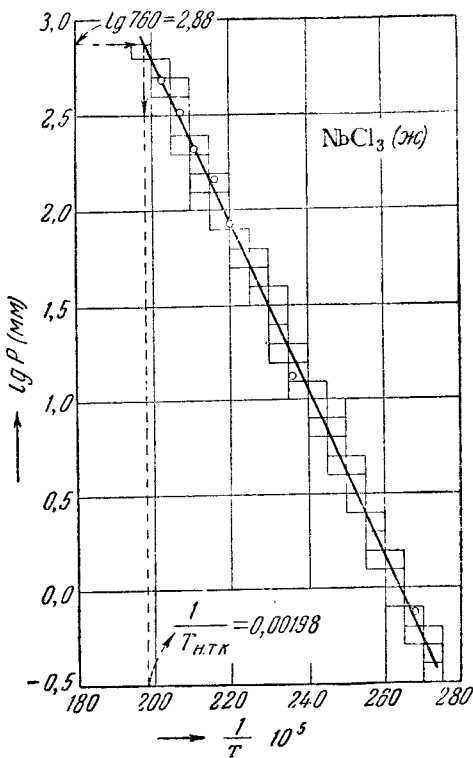


Рис. 23.

Из этого уравнения следует, что

$$\Delta H_{\text{пар.}} = 1,987 \cdot 3276,628 \cdot 2,303 - 1,987 \cdot 0,6519904 \cdot T,$$

откуда

$$\begin{aligned} (\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}} &= 1,987 \cdot 3276,628 \cdot 2,303 - 1,987 \cdot 0,6519904 \cdot 630,2 = \\ &= 14\,190, \end{aligned}$$

что отличается от величины, приведенной в условии примера, на 360 кал (2,5%).

6. Б. Б. Кудрявцев [Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 9, 23 (1947)] нашел, что давление пара карбонила никеля при  $t = 0$  и 13 соответственно равно 129 и 224 мм.

Найти на основании этих данных уравнение (V, 3) и определить  $t_{н. т. к.}$ ; последнюю величину сравнить с экспериментальной ( $43^\circ \text{C}$ ).

Решение. Запишем искомое уравнение в виде

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B;$$

в соответствии с приведенными в условии данными

$$\lg 129 = -\frac{A}{273,2} + B \quad \text{и} \quad \lg 224 = -\frac{A}{286,2} + B,$$

откуда

$$2,35025 - 2,11059 = -\frac{A}{286,2} + \frac{A}{273,2}$$

или

$$0,23966 = -\frac{13A}{286,2 \cdot 273,2}.$$

Следовательно,

$$A = \frac{0,23966 \cdot 286,2 \cdot 273,2}{13} = 1442.$$

Затем определяем константу интегрирования  $B$ :

$$\lg 129 = -\frac{1442}{273,2} + B,$$

откуда

$$B = 7,3888.$$

Таким образом, искомое уравнение будет иметь следующий вид

$$\lg P = -\frac{1442}{T} + 7,3888.$$

Для  $t_{н. т. к.}$  получим

$$\lg 760 = 2,8808 = -\frac{1442}{T} + 7,3888$$

или

$$T = \frac{1442}{4,508} = 319,9 = 46,7^\circ \text{C},$$

что отличается от указанной в условии величины на  $3,7^\circ$ .

7. Давление пара фосгена при  $t_1 = 9,91$  равно 804,1, а при  $t_2 = 1,35$  равно 578,8 мм [Н. И. Никитин, ЖРФХО, 52, 247 (1920)].

Рассчитать теплоту парообразования и сравнить ее с экспериментальной величиной, найденной В. Я. Курбатовым для интервала  $2,7 \div 140^\circ \text{C}$  и примерно равной  $57,7 \text{ кал/г}$  [К, 112].

Решение. В соответствии с уравнением (V, 3a)

$$\lg \frac{804,1}{578,8} = \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{4,575} \left( \frac{1}{274,5} - \frac{1}{283,1} \right),$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар.}} = \frac{0,14278 \cdot 4,575 \cdot 274,5 \cdot 283,1}{8,56} = 5930 = \frac{5930}{98,92} = 59,9 \text{ кал/г.}$$

Расхождение с опытной величиной составляет 3,6%.

8. Найти температуру кипения этилбензоата ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) при  $P = 200$  мм, если

$$t_{\text{н. т. к.}} = 213 \text{ и } (\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}} = 10564$$

[В. Я. Курбатов, ЖРФХО, 34, 766 (1902)].

В справочнике рекомендуется величина  $t_{P=200 \text{ мм}} = 164,8$  [С, 26].

Решение. В соответствии с уравнением (V, 3a)

$$\lg \frac{760}{200} = \frac{10564}{4,575} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{486,2} \right) \quad \text{или} \quad \frac{0,57978 \cdot 486,2}{2309} = \frac{486,2 - T_1}{T_1},$$

или

$$0,1221 \cdot T_1 = 486,2 - T_1.$$

Следовательно,

$$T_1 = \frac{486,2}{1,1221} = 433,3 = 160,1^\circ \text{C},$$

что отличается от справочной величины на  $3,7^\circ$ .

9. Показать, исходя из уравнения (V, 3), что разница в молярной энтропии насыщенного пара и кипящей жидкости в нормальной точке кипения, в соответствии с уравнением (V, 4), есть величина постоянная.

Решение. Перепишем уравнение (V, 3) в виде

$$-R \ln P = \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} + \text{const};$$

но в соответствии с уравнением (III, 15)

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{кип.}}} = S_{\text{н. т. к.}}^{\text{г}} - S_{\text{н. т. к.}}^{\text{ж}},$$

поэтому

$$-R \ln P = \Delta S_{\text{н. т. к.}} + \text{const}$$

или при  $P = 1$

$$\Delta S_{\text{н. т. к.}} = \text{const.}$$

10. По В. Я. Курбатову теплота парообразования муравьиной кислоты при  $t_{\text{н. т. к.}} = 100,6$  равна  $117,6$  кал/г, а этилового спирта при  $t_{\text{н. т. к.}} = 78,3$  равна  $195,3$  [К, 111].

1) Найти, насколько отклоняются эти величины от правила, выражаемого уравнением (V, 4).

2) Чем можно объяснить эти отклонения?

Решение. 1) В соответствии с уравнением (III, 15)

$$(\Delta S_{\text{н. т. в.}})_{\text{HCOOH}} = \frac{117,6 \cdot 46,03}{100,6 + 273,2} = 14,5$$

и

$$(\Delta S_{\text{н. т. в.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{195,3 \cdot 46,07}{78,3 + 273,2} = 25,6.$$

2) Эти результаты свидетельствуют о том, что муравьиная кислота в парах ассоциирована (поэтому теплота ассоциации частично компенсирует затрату энергии на парообразование), а этиловый спирт ассоциирован в жидкой фазе (поэтому увеличивается расход теплоты на парообразование).

### Задачи

1. При нагревании ромбическая сера переходит в моноклиническую.  $\Delta V = 13,8 \text{ мл/кг}$  [ТЭС, 6]. Точка перехода при  $P = 1$  равна  $96,7^\circ\text{C}$ , а ее изменение с давлением определяется коэффициентом  $dt/dP = 0,033$ .

Определить теплоту перехода.

Результат расчета сопоставить с величиной, найденной по теплотам сгорания ромбической и моноклинической серы, которые равны соответственно  $-70\,940$  и  $-71\,020 \text{ кал/г-атом}$ .

2. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается [ТЭС, 6] уравнением

$$t_{\text{пл.}} = 80,1 + 376 \cdot 10^{-4}P - 192 \cdot 10^{-8}P^2.$$

Найти  $\Delta H_{\text{пл.}}$ , если  $\Delta V = 145,8 \text{ мл/кг}$

Результат сопоставить с экспериментальным значением

$$\Delta H_{\text{пл.}} = 149,8 \text{ джоуль/г.} \quad [\text{ТЭС, 7}].$$

3. Теплота плавления метана при  $T_{\text{пл.}} = 90,67$  равна  $224 \text{ кал/моль}$ . Влияние давления на точку плавления метана в интервале  $P = 1 - 200$  выражается уравнением

$$T_{\text{пл.}} = 90,667 + 2,635 \cdot 10^{-2}P - 6,23 \cdot 10^{-6}P^2.$$

Изменение объема при плавлении равно  $2,69 \text{ мл/моль}$  [ФХК, 1].

Эти данные получены различными исследователями. Согласуются ли они друг с другом?

4. Можно ли расплавить в тигле емкостью  $1,4 \text{ л}$   $10 \text{ кг}$  олова, если теплота плавления его равна  $14,2 \text{ кал/г}$ ;  $t_{\text{пл.}} = 232$ ;  $\rho = 7,18 \text{ г/мл}$ ;  $\frac{\partial T}{\partial P} \approx 0,0033$  [ГК, 2].

5. Для белого фосфора зависимость температуры плавления и изменения объема при плавлении от давления выражаются следующими данными [ТЭС, 6]:

|                            |      |      |       |       |       |
|----------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| $P$ . . . . .              | 1    | 1000 | 2000  | 3000  | 4000  |
| $t_{\text{пл.}}$ . . . . . | 44,2 | 73,8 | 101,0 | 126,8 | 151,3 |
| $\Delta V$ , мл/кг . . .   | 19,3 | 17,9 | 16,6  | 15,4  | 14,2  |

Найти посредством графической обработки экспериментальных данных  $\Delta H_{\text{пл.}}$  при  $P = 2500$ . Можно ли считать эту величину в интервале  $P = 1-2500$  неизменной, если  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{P=1} = 155$  [ТК]?

6. Температура плавления анетолы ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ ) равна  $21,5^\circ\text{C}$ , а  $\Delta H_{\text{пл.}} = 108$  дж/г [ТЭС, 7]. Изменение объема при плавлении составляет  $79,3$  мл/кг (при  $74$  атм) [ТЭС, 6].

Найти примерное давление, при котором температура плавления будет равна  $100^\circ\text{C}$ ; принять  $\frac{\partial P}{\partial T}$ ,  $\Delta H = \text{const.}$  Опытная величина  $P = 4050$  (там же).

7. Плотности кипящего этана и его насыщенного пара в нормальной точке кипения ( $-88,6^\circ\text{C}$ ) соответственно равны  $0,546$  и  $0,00206$  г/мл [ТЭС, 5].

Найти  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}$ , если зависимость давления насыщенного пара этана от температуры при температурах, близких к  $T_{\text{кр.}}$ , можно выразить предложенным М. Д. Тиличевым [ФХК, 2] уравнением

$$\lg P \text{ (мм)} = 6,81082 - \frac{661,088}{256,504 + t}.$$

Результаты расчета сравнить со справочной величиной

$$\Delta H_{\text{пар.}} = 3514 \pm 4 \text{ [ФХК, 1]}.$$

8. Зависимость  $P$  от  $t$  можно выразить уравнением [ТЭС, 5]

$$\lg P = \frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T} \left[ A - B \frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} + C \left( \frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right)^2 \right],$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — постоянные.

1) Какой вид в данном случае примет уравнение (V, 1)?

2) Найти для этилена величину  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{183,2}$ , если [ТЭС, 5]

$$T_{\text{н. т. к.}} = 169,3; \quad \rho^{\text{ж}} = 0,549 \text{ и } \rho^{\text{г}} = 0,0041 \text{ г/мл},$$

а постоянные уравнения  $P = \varphi(T)$  равны

$$A = 4,330; \quad B = 0,59; \quad C = 0,70.$$

9. Ниже приводятся некоторые термодинамические свойства „фреона-113“ ( $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$ ) [Веннинг и Мак-Харнесс, Ind. Eng. Chem., 32, 497 (1940)]. Зависимость давления пара этого вещества от температуры выражается уравнением

$$\lg P = 29,5335 - \frac{2406,10}{T} - 9,2635 \lg T + 0,0036970 \cdot T,$$



а плотности сосуществующих фаз — следующими данными:

|                                      |          |          |          |          |         |         |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|
| $t$ . . . . .                        | —34,44   | —12,22   | —5,56    | 43,33    | 71,11   | 98,89   |
| $\rho^{\text{г}}, \text{г/мл}$ . . . | 0,000195 | 0,000683 | 0,002385 | 0,006468 | 0,01465 | 0,02925 |
| $\rho^{\text{ж}}, \text{г/мл}$ . . . | 1,6921   | 1,6473   | 1,5866   | 1,5209   | 1,4501  | 1,3742  |
| $t$ . . . . .                        | 124,12   | 154,4    | 177,2    | 192,4    | 203,2   | 209,3   |
| $\rho^{\text{г}}, \text{г/мл}$ . . . | 0,05081  | 0,09397  | 0,150    | 0,208    | 0,280   | 0,346   |
| $\rho^{\text{ж}}, \text{г/мл}$ . . . | 1,2985   | 1,1891   | 1,0836   | 0,9916   | 0,8964  | 0,8164  |

1) Найти теплоты парообразования при температурах, указанных в таблице;

2) построить график  $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$ .

10. На основании данных, приведенных в условии примера 2 и найденных при его решении, определить возможность расчета  $\Delta H_{\text{пар.}}$  воды при  $t = 100$  ( $P = 1$ ) и  $369$  ( $P = 205,3$ ), если: 1) пренебречь объемом жидкости; 2) считать пар идеальным газом и 3) пренебречь объемом жидкости и считать пар идеальным газом.

11. 1) Показать с помощью уравнения (V, I), что при низких давлениях приближенное значение  $\Delta H_{\text{пл.}}$  можно найти по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл.}} \approx \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{возг.}} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{пар.}} \right] \frac{RT^2}{P}.$$

2) Вычислить с помощью выведенного уравнения теплоту плавления метана, если зависимость  $P$  от  $t$  по М. Д. Тиличеву [ФХК, 2] может быть выражена следующими уравнениями:

$$\lg P (\text{мм}) = 6,30181 - \frac{320,303}{255,84 + t} \quad (\text{кристалл, метан});$$

$$\lg P (\text{мм}) = 6,56430 - \frac{380,224}{264,804 + t} \quad (\text{жидкий метан})$$

и 
$$t_{\text{пл.}} = -182,5.$$

Результат решения сравнить с экспериментальной величиной  $\Delta H_{\text{пл.}} = 224$  [ТК].

12. На основании изучения давления пара  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  (ж) от температуры было предложено [Ф. Ратман ЖЛХ, 9, 591 (1936)] следующее уравнение

$$\lg P = \frac{11\,000}{T^2} - \frac{1050}{T} + 6,563 \quad (t = -60 \div 100).$$

Можно ли с помощью этого уравнения ориентировочно оценить зависимость  $\Delta H_{\text{пар.}}$  от температуры?

13. Под внутренней теплотой парообразования подразумевают величину

$$\Delta U_{\text{пар.}} = \Delta H_{\text{пар.}} - P(V^{\text{г}} - V^{\text{ж}}).$$

Показать, что

$$\frac{\Delta U_{\text{пар.}}}{\Delta H_{\text{пар.}}} = 1 - \frac{d \ln T}{d \ln P}.$$

14. Теплота парообразования октана при  $t = 125,7$  по данным В. Я. Курбатова равна  $70,4 \text{ ккал/г}$  [К].

Найти изменение давления пара с температурой вблизи нормальной точки кипения при изменении температуры на  $1^\circ$  (в мм) и сопоставить с величиной  $21,7$  [К], найденной на основании зависимости давления пара от температуры по уравнению

$$\frac{dP}{dt} \approx \frac{810 - 710}{t_{P=810 \text{ мм}} - t_{P=710 \text{ мм}}} \frac{\text{мм}}{\text{град}}.$$

15. Для зависимости  $\Delta H_{\text{пар}}$  метилового спирта от температуры Б. Б. Кудрявцев [Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **5**, 13 (1940)] предложил уравнение

$$\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} = 266,7 - 41,5 \ln T.$$

Найти повышение температуры кипения при увеличении давления на  $1 \text{ мм}$  при  $t_{\text{н. т. к.}} = 64,7$  и сравнить с приближенной экспериментальной величиной, равной по В. Я. Курбатову  $0,0321 \text{ град/мм}$  [К].

16. По таблицам Вукаловича [Вук, 16] для воды при  $t = 100$

$$H^v = 638,9 \quad \text{и} \quad H^{\text{ж}} = 100,04 \text{ ккал/кг}.$$

Можно ли для точного расчета величины  $\frac{\partial P}{\partial T}$  пользоваться уравнением (V, 2)?

17. Определить расход теплоты в процессе изобарного нагревания  $1 \text{ кг}$  гексана от  $t_1 = 20$  до  $t_2 = 100$ . Принять, что теплоемкость гексана не зависит от давления.

Для расчета воспользоваться следующими данными:

$$(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_{14}}^{\text{ж}} (\text{кал/г}) = 0,4955 + 0,9362 \cdot 10^{-3} \cdot t;$$

$$(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_{14}}^{\text{г}} (\text{кал/г}) = 0,2929 + 1,0921 \cdot 10^{-3} \cdot t;$$

$$\lg P (\text{мм}) = 7,1584 - \frac{1322,65}{240,40 + t}.$$

18. Температурная зависимость давления насыщенного пара над твердым и жидким аммиаком выражается соответственно уравнениями

$$\lg P_{\text{NH}_3}^{\text{г}} (\text{мм}) = 10,00593 - \frac{1630,70}{T} \quad (\text{до тройной точки})$$

и

$$\lg P_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} (\text{мм}) = 11,83997 - \frac{1612,50}{T} - 0,012311T + 0,012521T^2 \quad (\text{от тройной точки до } 240^\circ \text{K}).$$

1) Определить координаты тройной точки;

2) найти  $\Delta H_{\text{пл}}$  в тройной точке, считая пары аммиака идеальным газом.

Результат решения сравнить со справочной величиной  $\Delta H_{\text{пл.}} = 1352$  [ТК].

19. Зависимость давления пара водорода от температуры между  $P=1$  и  $P_{\text{кр.}}$  можно выразить следующим уравнением:

$$\lg P = -\frac{56,605}{T} + 3,8015 - 0,10458T + 0,0033217^2 + 0,0432197^3$$

[М. П. Малков и К. Ф. Павлов, Справочник по глубокому охлаждению, Гостехиздат, 1947, стр. 130).

При  $t = -245,73$

$$\Delta H_{\text{пар.}} = 89,71 \text{ ккал/кг; (там же, стр. 124)}$$

$$\rho^r = 0,00613 \text{ кг/л; } \rho^x = 0,06050 \text{ кг/л (там же, стр. 92).}$$

Согласуются ли эти данные друг с другом?

20. Найти молярную энтропию жидкого 2-бутина при  $t=25$ , если энтропия парообразного 2-бутина при  $P=1$  и  $t=25$  равна 67,9 [ФХК, 1], а зависимость  $P$  от  $t$  (в интервале  $-30 \div +27,2^\circ\text{C}$ ) выражается предложенным М. Д. Тиличевым [ФХК, 1] уравнением

$$\lg P = 6,9567 - \frac{1050,57}{230,59 + t}.$$

21. С. В. Горбачев, исследовав давление пара никотина ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ) [ЖПХ, 7, 388 (1933)], получил следующие данные:

|                    |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $t$ . . . . .      | 170 | 185 | 190 | 200 | 209 | 221 | 228 |
| $P$ , мм . . . . . | 100 | 160 | 180 | 240 | 300 | 400 | 500 |

1) Построить график  $P = \varphi(t)$ .

2) С помощью графика определить  $\Delta H_{\text{пар.}}$  и  $\Delta S_{\text{пар.}}$  при  $t=200$ .

22. Давление насыщенного пара трехсернистой сурьмы передается следующими данными [Э. В. Брицке, М. В. Зайцев, Минеральное сырье, 5, 816 (1930)]:

|               |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $t$ . . . . . | 795 | 834 | 844 | 853 | 856 | 869 | 952 |
| $P$ . . . . . | 13  | 20  | 24  | 26  | 35  | 57  | 127 |

1) Произвести графическое сглаживание экспериментальных данных с помощью графика  $\lg P = \varphi(T^{-1})$ .

2) Найти нормальную точку кипения и сравнить с экспериментальной величиной  $1080^\circ\text{C}$  [ГК, 3].

3) Определить давление пара при  $t=895$ .

23. Температуры возгонки и кипения метана при различных давлениях имеют следующие значения [С]:

|                    |         |        |        |        |        |
|--------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| $P$ , мм . . . . . | 1       | 5      | 10     | 20     | 40     |
| $t$ . . . . .      | -205,40 | -199,0 | -195,5 | -191,8 | -187,7 |
| $P$ , мм . . . . . | 60      | 100    | 200    | 400    | 760    |
| $t$ . . . . .      | -185,1  | -181,4 | -175,5 | -168,8 | -161,5 |

Найти: 1) координаты тройной точки (точки плавления); 2) молярные теплоты: а) возгонки, б) парообразования и в) плавления. Результаты решения сравнить с экспериментальными данными:

$$1) \quad t = -182,5, \quad P = 70 \text{ мм [ФХК, 2];}$$

$$2) \quad \Delta H_{\text{пл.}} = 224 \text{ [ФХК, 1].}$$

24. 1) На основании приведенной ниже температурной зависимости давления пара жидкого висмута [А. Грановская, А. Любимов, ЖФХ, 22, 527 (1948)] вывести линейное уравнение зависимости  $\lg P = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  (пользуясь методом средних значений):

|                      |                      |                      |         |         |         |        |        |
|----------------------|----------------------|----------------------|---------|---------|---------|--------|--------|
| $t$ . . . . .        | 470                  | 515                  | 575     | 580     | 610     | 630    | 705    |
| $P, \text{мм}$ . . . | 0,0 <sub>3</sub> 158 | 0,0 <sub>3</sub> 521 | 0,00492 | 0,00502 | 0,01203 | 0,0204 | 0,0832 |

2) С помощью найденного уравнения вычислить  $\Delta H_{\text{пар.}}$ .

25. 1) Показать, что если пар является идеальным газом, то

$$\ln \frac{P^*}{P^*} = \Delta H_{\text{пл.}} \left( \frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T} \right);$$

где  $P^*$  — давление пара твердого вещества при  $T$ ;

$P^*$  — давление пара переохлажденной жидкости при  $T$ .

2) Воспользовавшись этим уравнением и графиком, построенным при решении задачи 23, найти  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{сн.}}$ . Расчет произвести при  $T = 81,4$ ; результат расчета сравнить с табличной величиной  $\Delta H_{\text{пл.}} = 224$  [ФХК, 1].

Насколько изменится результат, если температура переохлажденной жидкости будет найдена по уравнению М. Д. Тиличеева [ФХК, 2]

$$\lg P (\text{мм}) = 6,56430 - \frac{380,224}{264,804 + t} ?$$

26. Нормальная температура кипения пода равна  $185^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{пар.}}$  по В. Я. Курбатову, равна  $39,2 \text{ кал/г}$  [К]. До какой примерно температуры следует нагреть под в аппарате, в котором поддерживается  $P = 100 \text{ мм}$ , чтобы обеспечить его перегонку?

27. Под каким давлением будет кипеть диэтиламин при  $t = 20$ , если нормальная точка кипения равна  $58^\circ$ , а  $(\Delta H_{\text{пар.}}) = 6655$  [А. И. Надеждин, ЖРФХО, часть физ., 16, 222 (1884)].

28. По данным В. Я. Курбатова температура кипения жидкого метанола при  $P = 200 \text{ мм}$  равна  $34,7^\circ\text{C}$ , а при  $P = 400 \text{ мм}$  равна  $49,9^\circ\text{C}$  [К].

Вычислить температуру кипения под нормальным давлением и сравнить ее с наиболее достоверной величиной  $t_{\text{н. т. к.}} = 64,7$  [С].

29. Давление паров кристаллического ацетилен при  $T = 132$  равно  $1,7 \text{ мм}$ , а при  $T = 153$  равно  $27,6 \text{ мм}$  [Ш. Э. Бурбо, ЖФХ, 18, 253 (1944)].

Найти теплоту плавления ацетиленового паров, если удельная теплота парообразования его составляет 197,9 кал/г.

30. Зависимость давления насыщенного пара жидкого мышьяковистого ангидрида выражается уравнением

$$\lg P \text{ (мм)} = -\frac{6670}{T} + 13,278;$$

точка плавления равна 313°С и  $\Delta H_{\text{пл.}} = 7719$  [ГК, 3].

Найти с помощью уравнения, выведенного при решении задачи 25, давление пара над твердым мышьяковистым ангидридом при  $t = 310$ . (В справочнике рекомендуется  $P = 60$  мм [С].)

31. В. Я. Курбатов нашел, что диэтиловый эфир при  $P = 600$  мм кипит при  $t = 29,21$ , а при  $P = 900$  мм при  $t = 40,25$  [К].

Можно ли принять величину  $\frac{dP}{dT}$  в нормальной точке кипения равной  $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ , если считать, что погрешность измерения давления пара не превышает 1%?

32. Какое количество воздуха необходимо пропустить через сероуглерод при  $P = 720$  и  $t = 40$  для извлечения 30 г сероуглерода, если, по исследованиям В. Я. Курбатова [К],  $\Delta H_{\text{пар. сероугл.}} = 46,5$  равно 85,03 кал/г?

33. Проверьте справедливость уравнения (V, 4) на примере веществ, для которых значения  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}$  известны по условиям и решениям ранее приведенных примеров и задач данного раздела, и найдите численное значение константы (среднее арифметическое из всех).

34. 1) Покажите, что если считать справедливым уравнение (V, 4), то уравнение (V, 3) примет вид

$$\lg P = -\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}}{4,575} + 4,59.$$

2) Проверьте справедливость этого соотношения на примере *m*-ксилола, для которого  $t_{\text{н. т. к.}} = 139,1$  [С], если давление насыщенного пара при  $t = 110,2$ , по В. Я. Курбатову, равно 350 мм [К].

35. По В. Я. Курбатову, бромистый этил под давлением 900 мм кипит при  $t = 44,01$  [К].

Воспользовавшись уравнением, найденным при решении предыдущей задачи, найти  $t_{\text{н. т. к.}}$ .

Результат решения сравнить с опытной величиной, равной 38,41 (там же).

36. Для зависимости теплоты парообразования жидкого сернистого ангидрида от температуры Б. Б. Кудрявцев [Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 5, 13 (1940)] предложил уравнение

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = 247 - 40,21 \ln T.$$

Можно ли считать, что жидкий сернистый ангидрид подчиняется уравнению (V,4), если по экспериментальным данным  $t_{н. т. к.} = -10 [C]$ ?

37. Покажите, что если пар считать идеальным газом, то для веществ, подчиняющихся уравнению (V,4), соблюдаются следующие закономерности:

$$1) \frac{\Delta H_{пар.}}{V^*} \approx 0,256; \quad 2) T \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \approx 10,6.$$

## 2. МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Методы сравнительного расчета основаны на сопоставлении температур кипения или давлений пара различных веществ.

Температуры кипения можно найти с помощью уравнений

$$T_2 = A_1 T_1 + B_1, \quad (V, 5)$$

$$\ln T_2 = A_2 \ln T_1 + B_2, \quad (V, 6)$$

$$\frac{1}{T_2} = A_3 \frac{1}{T_1} + B_3 \quad (V, 7)$$

(или соответствующих им графиков), где  $T_2$  и  $T_1$  — температуры кипения сравниваемых веществ при равных давлениях пара.

Давление насыщенного пара можно определить по уравнению В. А. Киреева

$$\ln P_2 = A_4 \ln P_1 + B_4, \quad (V, 8)$$

где  $P_2$  и  $P_1$  — давление паров сравниваемых веществ при равных температурах кипения (или при равных приведенных температурах кипения).

Все четыре уравнения выражают линейную зависимость соответствующих величин. Константы  $A$  и  $B$  могут быть определены графически или аналитически. Результаты расчета тем более достоверны, чем ближе свойства сравниваемых веществ.

Давления паров и температуры кипения могут быть найдены и методом „выпрямления“. На оси ординат откладывается логарифмический масштаб давления, после чего под углом, близким к  $45^\circ$ , проводится слева вверх направо прямая, которая должна выражать давление пара избранного для сравнения (стандартного) вещества; затем по зависимости  $P$  от  $t$  для стандартного вещества размечается шкала температур. В полученных координатах линии  $P = \varphi(T)$  для других веществ являются приблизительно прямыми, причем для родственных веществ они сходятся примерно в одной точке (за пределами их критических точек). Последнее позволяет оценить значение давления пара данного гомолога по одной точке, если эта зависимость для других членов этого гомологического ряда известна.

**Примеры**

1. Температуры кипения метанола и воды при  $P=40$  мм соответственно равны 5,0 и 34,1°C, а при  $P=100$  мм равны 21,2 и 51,6°C [С, 9, 62].

Найти по приведенным ниже температурам кипения воды при различных давлениях температуры кипения метанола при тех же давлениях. Расчет произвести по уравнению (V, 5).

Результаты расчета сравнить с экспериментальными данными, которые также приведены ниже [С, 9, 62].

|                                             |       |       |      |      |      |      |       |
|---------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| $P, \text{мм}$ . . .                        | 5     | 10    | 20   | 60   | 200  | 400  | 760   |
| $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{к}}$ . . . . | 1,2   | 11,3  | 22,2 | 41,6 | 66,5 | 83,0 | 100,0 |
| $t_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{к}}$ . . . | —25,3 | —16,2 | —6,0 | 12,1 | 34,8 | 49,9 | 64,7  |

Решение. Расчет производим по уравнению

$$T_{\text{CH}_3\text{OH}} = A_1 T_{\text{H}_2\text{O}} + B_1,$$

константы которого определяем на основании температур кипения сравниваемых жидкостей при двух давлениях:

$$\text{для } P=40 \quad . . . \quad 5,0 + 273,2 = A_1 (34,1 + 273,2) + B_1,$$

$$,, \quad P=100 \quad . . . \quad 21,2 + 273,2 = A_1 (51,6 + 273,2) + B_1,$$

откуда

$$A_1 = \frac{16,2}{17,5} = 0,9205;$$

поэтому

$$278,2 = 0,9205 \cdot 307,3 + B_1 \quad \text{и} \quad B_1 = 278,2 - 0,9205 \cdot 307,3 = -4,7.$$

Следовательно

$$T_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,9205 T_{\text{H}_2\text{O}} - 4,7.$$

Подставляя в это уравнение приведенные в условии задачи значения  $T_{\text{H}_2\text{O}}$ , находим  $T_{\text{CH}_3\text{OH}}$ . Результаты расчета сводим в таблицу:

|                                  |       |       |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| $P, \text{мм}$ . . .             | 5     | 10    | 20   | 60   | 200  | 400  | 760  |
| $t_{\text{CH}_3\text{OH}}$ . . . | —25,3 | —16,0 | —6,0 | 11,9 | 34,8 | 50,0 | 65,6 |

Среднее расхождение между результатами расчета и приведенными в условии значениями  $t_{\text{CH}_3\text{OH}}$  составляет около 0,2°.

2. Показать, что уравнение (V,5) можно вывести из уравнения (V,2) при допущении, что при равном давлении паров отношение теплоты парообразования к квадрату абсолютной температуры сравниваемых веществ пропорционально друг другу, т. е.

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1}{T_1^2} = A_1 \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{T_2^2},$$

где  $A_1$  — константа пропорциональности.

Решение. Написав уравнение (V,2a) для двух веществ при условии, что  $P_1 = P_2$ , получим

$$\frac{d \ln P}{dT_1} = \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1}{RT_1^2};$$

$$\frac{d \ln P}{dT_2} = \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{RT_2^2}.$$

Разделив первое уравнение на второе, найдем, что

$$\frac{dT_2}{dT_1} = \frac{\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1}{T_1^2}}{\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{T_2^2}} = \text{const} = A_1,$$

откуда после интегрирования получим

$$T_2 = A_1 T_1 + B_1,$$

где  $B_1$  — константа интегрирования.

3. Давления пара *n*-пропилового спирта при  $t = 20$  и  $70$  соответственно равны  $14,5$  и  $239$  мм [ТЭС, 5, 373].

Построить график, отвечающий уравнению (V,8), и найти

- 1) давление пара *n*-пропилового спирта при  $t = 40$ ;
- 2) температуру кипения под давлением  $147$  мм.

Результаты расчета сопоставить с опытными величинами, соответственно равными  $50,2$  мм и  $60^\circ\text{C}$  (там же). В качестве вещества сравнения взять воду. Необходимые для расчета данные заимствовать из таблиц Вукаловича [Вук].

Решение. При  $t = 20$  и  $70$  давления водяного пара соответственно равны  $0,02383$  и  $0,3177$  кг/см<sup>2</sup> [Вук, 15, 16] или  $17,5$  и  $233,7$  мм. По двум точкам строим график (рис. 24)

$$\lg P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = \varphi(\lg P_{\text{H}_2\text{O}})$$

при  $t_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = t_{\text{H}_2\text{O}}$ .

1) По таблицам Вукаловича [Вук, 15] находим, что при  $t = 40$  давление насыщенного водяного пара равно  $0,0752$  кг/см<sup>2</sup> ( $55,3$  мм); по графику определяем  $P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} \approx 49,5$  (расхождение составляет около  $1,4^\circ$ ).

2) По рис. 24 находим, что  $P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 147$  мм отвечает  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 150$  мм  $= 0,204$  кг/см<sup>2</sup>. Это давление пара вода будет иметь при  $t \approx 60,1$  [Вук, 22]; следовательно,  $t_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 60,1$  (расхождение составляет около  $0,1^\circ$ ).



Задачи

1. Пользуясь найденным при решении примера 1 уравнением

$$T_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,9205 T_{\text{H}_2\text{O}} - 4,7,$$

связывающим температуры кипения спирта и воды при равном давлении пара, рассчитать по приведенным ниже температурам кипения воды температуры кипения спирта при высоких давлениях. Результаты расчета сравнить с экспериментальными данными, которые также приводятся ниже [С]:

|                                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ . . .                                        | 2     | 5     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
| $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{к}}$ . .          | 120,1 | 152,4 | 180,5 | 213,1 | 234,6 | 251,1 | 264,7 | 276,5 |
| $t_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{к}}$ . | 84,0  | 112,5 | 138,0 | 167,8 | 186,5 | 203,5 | 214,0 | 224,0 |

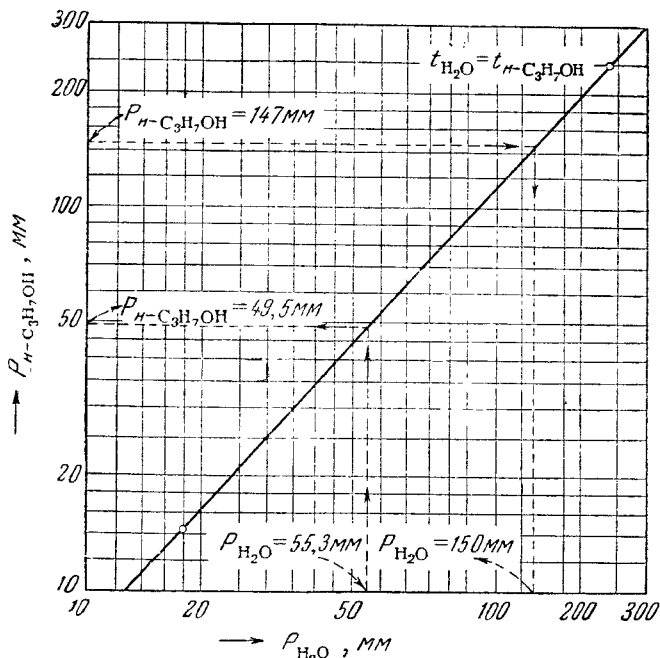


Рис. 24.

2. По исследованиям В. Я. Курбатова [К] бензальдегид имеет  $t_{\text{н. т. к.}} = 179,6$ ; давление пара бензальдегида при  $t = 145$  равно 300 мм. Построить график, отвечающий уравнению (V,5), и найти

- 1) температуру кипения под давлением в 500 мм;
- 2) давление пара при  $t = 112,5$ .

Результаты сравнить с экспериментальными данными, соответственно равными  $163,7^\circ$  и 112,5 мм. В качестве вещества

сравнения взять воду. Необходимые для расчета данные заимствовать из таблиц Вукаловича [Вук].

3. По данным, приведенным в условиях примера 1 и задачи 1:

1) вывести уравнение (V,6);

2) рассчитать по нему температуры кипения метилового спирта в интервале давлений: а)  $P = 5, 10, 20, 60, 200, 400$  и  $760$  мм и б)  $P = 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60$  атм.

Результаты сравнить с вычисленными по уравнению (V,5).

4. Показать, что уравнение (V,6) можно вывести из уравнения (V,2), допустив, что при равных давлениях паров отношения теплоты парообразования к абсолютной температуре кипения сравниваемых веществ пропорциональны друг другу, т. е.

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1}{T_1} = A_2 \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{T_2},$$

где  $A_2$  — константа пропорциональности.

5. Какое допущение следует сделать для вывода уравнения (V, 7) из уравнения (V,2)?

6. На основании решения примера 2 и задач 4 и 5 указать, какой вид примут уравнения (V, 5—7), если сравниваемые жидкости подчиняются уравнению (V, 4).

7. На основании результатов решения задачи 6 найти температуру кипения бромбензола при  $P = 100$  мм, если при том же давлении температура кипения иодбензола равна  $119,1$ , а нормальные температуры кипения бромбензола и иодбензола, по В. Я. Курбатову [К], соответственно равны  $156,1$  и  $188,6^\circ\text{C}$ .

Результат решения сравнить с экспериментальной величиной, равной  $90,6$  (там же).

8. Пользуясь приведенными в условиях примера 1 и задачи 1 данными, 1) вывести уравнение (V,7) для метилового спирта и 2) рассчитать температуры его кипения при давлениях а)  $P = 5, 10, 20, 60, 200, 400$  и  $760$  мм и б)  $P = 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60$  атм.

9. Коэффициенты  $A_1, A_2, A_3$  уравнений (V, 5—7) определяются следующими соотношениями:

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1}{T_1^2} = A_1 \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{T_2^2}, \quad (\text{a})$$

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1}{T_1} = A_2 \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{T_2} \quad (\text{б})$$

и

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_1 = A_3 (\Delta H_{\text{пар.}})_2, \quad (\text{в})$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры кипения сравниваемых веществ при одинаковом давлении. Для жидкого метанола и жидкой воды  $A_1 = 0,9205$ ;  $A_2 = 1,016$ ;  $A_3 = 1,121$  (см. пример 1 и задачи 3 и 8).

Найти с помощью этих уравнений  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{CH}_3\text{OH}}$  при  $P=1$ , если при этом давлении  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}}=538,9$  ккал/г [Вук].

Результат расчета сопоставить с экспериментальной величиной 262,8 кал/г, которая была определена В. Я. Курбатовым [К].

Для расчета воспользоваться данными, приведенными в условии примера 1, и результатами решения примера 1 и задач 3 и 8.

**10.** Пользуясь данными, приведенными в условии задачи 9, найти теплоту парообразования метанола при  $P=40$ , если при этом давлении температура кипения воды равна  $251,1^\circ\text{C}$ , а теплота парообразования воды 408,4 ккал/кг [Вук]; температура кипения метанола равна  $203,5^\circ\text{C}$ .

Результат расчета сравнить с экспериментальной величиной, равной 141,3 кал/г [ТЭС, 7].

**11.** Давления насыщенного пара воды и метанола при  $t=5$  соответственно равны 6,5 [ТЭС, 5] и 40 мм [С], а при  $t=50$  эти величины имеют значения 92,5 и примерно 400 мм [С].

Найти по приведенным ниже давлениям пара воды давление пара метанола при тех же температурах.

Результаты расчета сравнить со следующими данными:

|                                           |       |       |       |       |       |        |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $t$ . . . . .                             | 0     | 30    | 70    | 100   | 150   | 220    |
| $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , мм . . . . .   | 4,575 | 31,82 | 233,7 | 1,000 | 4,698 | 22,889 |
| $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ , мм . . . . . | ~25   | 145   | 1,22  | 3,452 | 13,57 | 56,18  |

**12.** Теплоты парообразования хлористого этилидена и хлористого кремния при  $t \approx 56,6$  по В. Я. Курбатову [К] равны соответственно примерно 68,7 и 39,7 кал/г, давление пара над обеими жидкостями равно 741 мм.

Найти давление пара хлористого кремния при  $t=20,4$ , если при этой температуре давление пара хлористого этилидена равно 200 мм [К].

**13.** Показать, что уравнение (V, 8) может быть найдено из уравнения (V, 2) как при условии 1)  $T_1=T_2$ , так и при условии

$$2) \frac{T_1}{(T_1)_{\text{кр.}}} = \frac{T_2}{(T_2)_{\text{кр.}}}.$$

**14.** Давления пара  $\alpha$ -пинена ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) при  $t=90,5$  и  $110,3$  равны соответственно 100 и 200 мм [Г. А. Рудаков и С. Я. Коротов, ЖПХ, 10, 312 (1937)].

Определить по методу „выпрямления“  $t_{\text{н. т. к.}}$  и  $P_{t=72}$ . График построить по зависимости  $P=\varphi(t)$  для воды [Вук]; результат сравнить с экспериментальными значениями, соответственно равными  $156^\circ\text{C}$  и 49 мм.

## 3. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

С увеличением давления температура кипения жидкости повышается, причем разница в свойствах кипящей жидкости и насыщенного пара уменьшается. В критической точке сосуществующие фазы становятся тождественными; поэтому кривая равновесия жидкость — пар обрывается.

Координаты критической точки определяются уравнениями

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{\text{кр.}}} = 0 \quad (\text{V}, 9)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{\text{кр.}}} = 0, \quad (\text{V}, 9a)$$

выражающими условия перегиба критической изотермы.

$P_{\text{кр.}}$  и  $T_{\text{кр.}}$  можно найти из опыта; кроме того, одна из этих величин может быть рассчитана (аналитически или графически)

по другой (на основании взаимосвязи между температурой кипения и давлением).

$V_{\text{кр.}}$  обычно определяется с помощью правила прямолинейного диаметра

$$\frac{v^{\text{ж}} + v^{\text{г}}}{2} = a + bt, \quad (\text{V}, 10)$$

согласно которому полусумма плотностей кипящей жидкости ( $\rho^{\text{ж}}$ ) и насыщенного пара ( $\rho^{\text{г}}$ ) является линейной функцией температуры.

Был предложен также ряд полуэмпирических и

эмпирических уравнений. Так, можно воспользоваться уравнением

$$\frac{T_e}{T_{\text{кр.}}} = 0,283 \left( \frac{M}{\rho_{\text{н. т. к.}}^{\text{ж}}} \right)^{0,13}, \quad (\text{V}, 11)$$

где  $M$  — молекулярный вес;

$\rho_{\text{н. т. к.}}^{\text{ж}}$  — плотность жидкости в нормальной точке кипения в г/мл;

$T_e$  — температура, при которой жидкость находится в равновесии с насыщенным паром, причем концентрация пара равна 1 моль/22,4 л.

$T_e$  можно найти по рис. 25, где отложена зависимость  $T_e - T_{\text{н. т. к.}}$  от  $T_{\text{н. т. к.}}$  (метод Киреева-Ватсона).

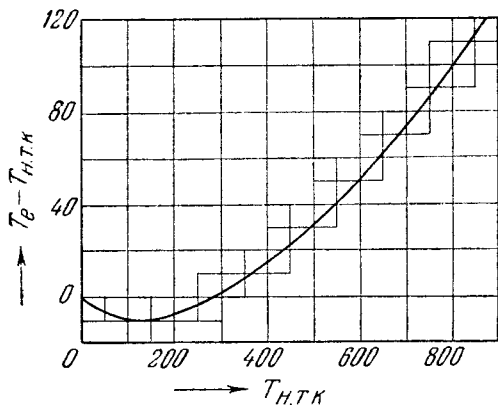


Рис. 25.

Мейсснер и Реддинг [Ind. Eng. Chem., **34**, 121 (1942)] предложили уравнения:

$$V_{кр.} = (0,377\Pi + 11,0)^{1,25}, \quad (V, 12)$$

$$T_{кр.} = 1,70T_{н.т.к.} - 2, \quad (V, 13)$$

$$T_{кр.} = 1,41T_{н.т.к.} + 66 - 11F, \quad (V, 14)$$

$$T_{кр.} = 1,41T_{н.т.к.} + 66 - r(0,383T_{н.т.к.} - 93), \quad (V, 15)$$

$$T_{кр.} = 1,027T_{н.т.к.} + 159, \quad (V, 16)$$

$$P_{кр.} = \frac{20,8T_{кр.}}{V_{кр.} - 8}, \quad (V, 17)$$

где  $\Pi$  — парахор;

$F$  — число атомов фтора в молекуле вещества;

$r$  — отношение числа нециклических атомов углерода к общему их числу в молекуле.

Уравнение (V, 13) применяется для простых веществ независимо от их температуры кипения (если  $T_{н.т.к.} > 235$ ); уравнение (V, 14) — для веществ, содержащих галоиды и серу; уравнение (V, 15) — для ароматических соединений и нафтенных, не содержащих галоидов и серы; уравнение (V, 16) — для прочих веществ, не содержащих галоидов и серы. Последние три уравнения применимы для соединений с  $T_{н.т.к.}$  от 236 до 600.

Для приближенной оценки критических параметров можно воспользоваться соотношением

$$\frac{P_{кр.} \cdot V_{кр.}}{T_{кр.}} = 22, \quad (V, 18)$$

а также приложениями принципа соответственных состояний (глава VI).

### Примеры

1. Показать с помощью уравнений (V, 9) и

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

(см. задачу 6, стр 76), что в критической точке

$$C_{P_{кр.}} = \infty.$$

Решение. В соответствии с соотношением

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

и уравнением (V, 9)

$$- \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = 0.$$

Так как в критической точке производная  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  является величиной конечной, то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \infty.$$

Поэтому в соответствии с уравнением, приведенным в условии примера

$$C_{P_{кр.}} = \infty.$$

2. Плотности жидкого гелия и его насыщенного пара имеют следующие значения [В. Г. Фастовский, Разделение газовых смесей, Гостехиздат, 1947, стр. 23]:

|                           |          |          |          |          |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $T$ . . . . .             | 4,59     | 4,23     | 3,90     | 3,30     |
| $\rho^ж, \text{г/мл}$ . . | 0,1165   | 0,1253   | 0,1311   | 0,1395   |
| $\rho^r, \text{г/мл}$ . . | 0,02368  | 0,01637  | 0,01176  | 0,006435 |
| $T$ . . . . .             | 2,56     | 2,37     | 2,30     |          |
| $\rho^ж, \text{г/мл}$ . . | 0,1457   | 0,1466   | 0,1469   |          |
| $\rho^r, \text{г/мл}$ . . | 0,002079 | 0,001368 | 0,001159 |          |

1) Найти с помощью правила прямолинейного диаметра критическую плотность гелия, если  $T_{кр.} = 5,19$ . Расчет произвести графически.

2) Чему равна плотность жидкого гелия при  $T = 4,71$ , если  $\rho^r = 0,02699$ ? Результат расчета сопоставить с величиной  $\rho^ж = 0,1139$  (там же).

3) Определить температуру, при которой начнет конденсироваться перегретый пар, если  $\rho^r = 0,120$ .

Решение. Строим график (рис. 26) в координатах  $\rho^ж, \rho^r = \varphi(T)$ . Найдя при каждой температуре значения  $\frac{\rho^ж + \rho^r}{2}$ , соединяем полученные точки и проводим линию до пересечения с вертикалью  $T_{кр.}$ .

1) Точка пересечения ( $K$ ) соответствует

$$\rho_{кр.}^ж = 0,069 \text{ г/мл, или } V_{кр.} \approx \frac{4,00}{0,069} = 57,97.$$

2) Так как при  $T = 4,71$

$$\frac{\rho^ж + \rho^r}{2} \approx 0,0695,$$

то

$$\frac{\rho^ж + 0,02699}{2} = 0,0695 \text{ и } \rho^ж \approx 0,112 \text{ г/мл,}$$

что отличается от опытной величины на 1,7%.

3) По графику находим  $T \approx 4,44$ .

### Задачи

1. 1) Показать, что для вещества, подчиняющегося уравнению (IV, 1), критические параметры равны

$$P_{кр.} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{кр.} = \frac{8a}{27Rb} \text{ и } V_{кр.} = 3b.$$

2) Пользуясь полученными соотношениями, определить константы  $a$  и  $b$  уравнения (IV, 1) для ацетонитрила ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), если

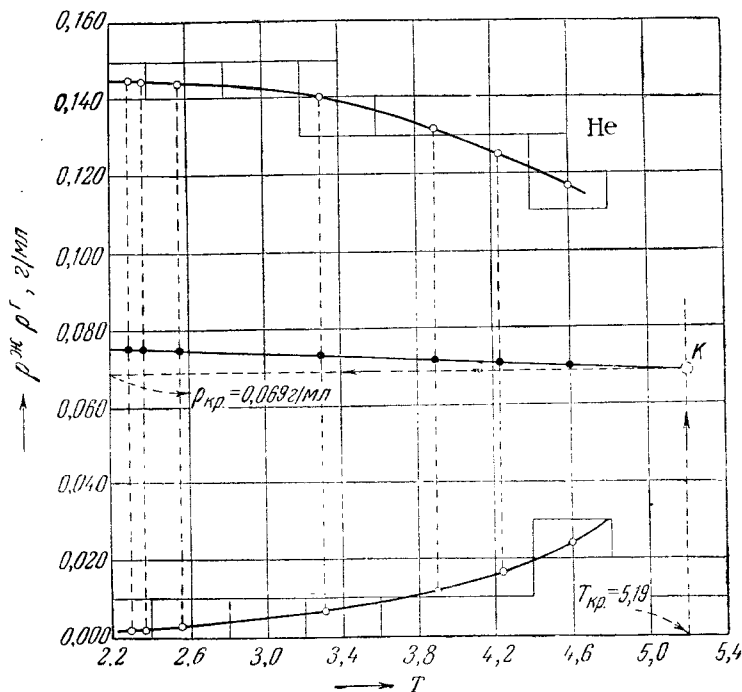


Рис. 26.

по данным Г. Г. Тер-Газарьяна [J. chim. physique, 4, 140 (1906)]

$$t_{кр.} = 274,7,$$

$$P_{кр.} = 47,7.$$

2. Найти уравнение прямолинейного диаметра для кислорода, если

$$t_{кр.} = -118,8, \quad V_{кр.} = 0,00233 \text{ м}^3/\text{кг},$$

и при  $t = -182$

$$\rho_{жс} = 1,1415 \text{ и } \rho_{гс} = 0,0051 \text{ г/мл}$$

[В. Г. Фастовский, Разделение газовых смесей, Гостехиздат, 1947, стр. 13 и 20].

3. Воспользовавшись уравнением (V, 4) и приближенным соотношением

$$T_{кр.} = \frac{3}{2} T_{н.т.к.},$$

найти  $t_{кр.}$  для ацетона, если по В. Я. Курбатову  $(\Delta H_{пар.})_{н.т.к.} = 123,7 \text{ кал/г [К]}$ .

Результат сравнить с наиболее достоверным значением  $t_{кр.} = 235,0 \text{ [Кар]}$ .

4. Для выражения зависимости давления насыщенного пара этана от температуры в области высоких давлений были предложены следующие уравнения [ФХК, 2]:

$$1) \lg P (\text{мм}) = -\frac{810,16}{T} + 4,3371;$$

$$2) \lg P (\text{мм}) = 4,6728 - \frac{1030,63}{312,23 + t};$$

$$3) \lg P (\text{мм}) = -\frac{780,24}{T} + 4,2563 - 0,03103T + 1,4 \cdot 10^{-11} (T-238)^5.$$

Определить критическое давление этана, если его  $t_{кр.} = 32,3 \text{ [Кар]}$ .

На основании результатов расчета указать, какое из приведенных выше уравнений является наиболее точным для вычисления давления пара в непосредственной близости к критической точке, если критическое давление этана по наиболее достоверным данным равно  $48,2 \text{ атм [Кар]}$ .

5. М. Д. Тиличев [ФХК, 2] рекомендует следующие унифицированные значения давления насыщенного пара 1-бутена при высоких температурах:

|               |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ . . . . . | 110   | 120   | 130   | 140   |
| $P$ . . . . . | 21,31 | 25,51 | 30,29 | 35,69 |

Найти критическую температуру, если  $P_{кр.} = 40,0 \text{ [ФХК, 1]}$ .  
 Определение произвести графическим путем. Результат расчета сопоставить с наиболее достоверной величиной, равной  $147,2^\circ \text{C}$  [ФХК, 1]. Рекомендуемый масштаб:  $\frac{1}{T} \dots 0,0001 \text{ град}^{-1} = 50 \text{ мм}$   
 и  $\lg P \dots 0,1 = 50 \text{ мм}$ .

6. Нормальная точка кипения этана равна  $-88,62^\circ \text{C}$ , а плотность кипящей при  $t_{н.т.к.}$  жидкости равна  $0,546 \text{ г/мл [ТЭС, 5]}$ .

Вычислить с помощью метода Киреева-Ватсона критическую температуру и сравнить с экспериментальной величиной, равной  $32,2^\circ \text{C}$  (там же).

7. Найти с помощью уравнений (V, 12—17) критические параметры этиллизобутирата ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ ), если  $t_{н.т.к.} = 110 \text{ [А. Г. Надеждин, Exner Repertorium d. Physics, 23, 759 (1887)]}$ .



Результаты сопоставить с экспериментальными величинами:

$$t_{\text{кр.}} = 280; \quad P_{\text{кр.}} = 30; \quad \rho_{\text{кр.}} = 0,276 \text{ г/мл}$$

(там же, стр. 617). Значения парохоров см. [Кар].

8. Пользуясь значениями  $t_{\text{кр.}}$  и  $P_{\text{кр.}}$ , указанными в условии предыдущей задачи, вычислить критическую плотность этилизобутирата. Для расчета воспользоваться уравнением (V, 18).

Результат расчета сопоставить с величиной

$$\rho = 0,276 \text{ г/мл.}$$

9. Для расчета критических параметров  $n$ -алканов с числом атомов углерода от 5 до 20 М. Д. Тиличев и В. М. Татевский [Нефтяное хозяйство, № 12, 33 (1948)] предложили уравнения

$$T_{\text{кр.}} = 164,81 + \frac{93,6659n_{\text{C}}}{1 + 0,10651n_{\text{C}}} \quad \text{и} \quad P_{\text{кр.}} = -0,082268T_{\text{кр.}} + 71,60,$$

где  $n_{\text{C}}$  — число атомов углерода.

Найти  $T_{\text{кр.}}$  и  $P_{\text{кр.}}$  октана.

#### 4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ И ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Теплоемкость равновесной (насыщенной) фазы равна

$$C_{\text{равн.}} = C_P - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{равн.}}, \quad (\text{V, 19})$$

где  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{равн.}}$  берется вдоль равновесной кривой. Для кипящей жидкости при температурах, далеких от критической, и для плавающего твердого тела производная  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  очень мала; поэтому для них можно пренебречь вторым членом правой части уравнения (V, 19).

Точная зависимость теплоты фазового превращения от температуры вычисляется по уравнению (V, 1). Кроме того, можно воспользоваться следующим строгим термодинамическим соотношением

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_{\text{равн.}} + \frac{\Delta H}{T}, \quad (\text{V, 20})$$

которое в согласии с уравнениями (V, 19) и (V, 1) может быть преобразовано в

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T} \left[ 1 - \frac{T}{\Delta V} \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \right]. \quad (\text{V, 21})$$

В этих уравнениях  $\Delta C_{\text{равн.}}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta C_P$  и  $\Delta V$  представляют разности соответствующих свойств сосуществующих фаз.

Уравнения (V, 20) и (V, 21) служат главным образом для проверки надежности термодинамических величин. Уравнение (V, 20) применяется также для вычисления теплоемкости насыщенного пара.

Так как для плавления и перехода из одной модификации в другую производная  $\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P$  невелика, то для этих равновесий уравнение (V, 21) можно привести к виду

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T}. \quad (\text{V, 22})$$

Это упрощение целесообразно также и потому, что даже незначительная погрешность в производной  $\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P$  сильно сказывается на точности результатов.

Для случая практически наиболее важного фазового превращения — парообразования — при  $T \ll T_{\text{кр.}}$  можно принять величину  $\Delta V$  равной  $V^g$ ; тогда, считая насыщенный пар идеальным газом, по уравнению (V, 20) получим

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx C_P^g - C_P^{\text{ж}}. \quad (\text{V, 23})$$

(Это уравнение менее точно, чем уравнение (V, 20) при замене в нем  $C_{\text{гавн.}}^{\text{ж}}$  на  $C_P^{\text{ж}}$ .)

Зависимость  $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$  можно также найти с помощью различных полуэмпирических и эмпирических методов, в частности по уравнениям Б. Б. Кудрявцева

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = A_1 \ln T + B_1 \quad (\text{V, 24})$$

и

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = A_2 \ln T + B_2 T + C \quad (\text{V, 25})$$

и по уравнению М. Х. Карапетьянца

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{(\Delta H_{\text{пар.}})_1} = K. \quad (\text{V, 26})$$

В этих уравнениях  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C$  и  $K$  — константы, а  $(\Delta H_{\text{пар.}})_1$  и  $(\Delta H_{\text{пар.}})_2$  — теплоты парообразования сравниваемых веществ при температурах, одинаково удаленных от их критических температур; в качестве вещества сравнения рекомендуется брать воду.

Другие методы расчета  $\Delta H$  рассмотрены в разделах 1 и 2 этой главы, во 2 разделе главы VI, а также в главе VII.

### Примеры

1. Найти с помощью уравнения (V, 19)  $C_{\text{равн.}}^T$  для водяного пара при  $t = 100$ . Для расчета воспользоваться данными, приведенными в таблицах Вукаловича [Вук].

Результат расчета сопоставить с найденной Д. Н. Журавлевым [ЖФХ, 10, 452 (1937)] величиной  $C_{\text{равн.}}^T = 1,07 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ .

Решение. По таблицам Вукаловича [Вук, 16] находим, что при  $t = 100$

$$V^T = 1,673, \quad V^{\text{ж}} = 0,0010435 \text{ м}^3/\text{кг}, \quad \Delta H_{\text{пар.}} = 538,9 \text{ ккал/кг}.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (V, 1)

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{538,9 \cdot 41,293}{373,2(1673 - 1,0435)} = 0,03566.$$

Будем считать, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P \text{ и } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_P,$$

где  $\Delta V$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta T$  — небольшие изменения объема и теплосодержания пара и соответствующее им незначительное изменение температуры вдоль изобары.

Поэтому, приняв  $P = 1 \text{ кг/см}^2$ , в соответствии с данными, приведенными на стр. 36 таблиц Вукаловича, находим

|                                  |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|
| $t$ . . . . .                    | 100   | 110   |
| $V$ , $\text{м}^3/\text{кг}$ . . | 1,730 | 1,781 |
| $H$ , $\text{ккал/кг}$ .         | 639,1 | 644,2 |

Следовательно

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{1,781 - 1,730}{110 - 100} = 0,0051 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{град} = 5,1 \text{ мл/г} \cdot \text{град}$$

и

$$C_P \approx \frac{644,2 - 639,1}{110 - 100} = 0,51 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град} = 0,51 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

Подставляя найденные величины в уравнение (V, 19), получаем

$$C_{\text{равн.}}^T = 0,51 - \frac{373,2 \cdot 5,1 \cdot 0,03566}{41,293} = -1,13 \text{ кал/г} \cdot \text{град},$$

что отличается от указанной величины на 5,3%.

2. С. В. Бальян в работе, посвященной термодинамическим свойствам бензола [ЖХП, 18, № 17, 12 (1941)], на основании критического обзора литературного и экспериментального материала приходит к выводу, что  $(C_{\text{нао.}}^F)_{\text{C}_6\text{H}_6}$  в интервале  $72 \div 267^\circ\text{C}$  положительна, а при  $t < 72$  и  $t > 267$  — отрицательна. Можно ли по этим данным судить о характере ортobarной кривой на  $T$ — $S$ -диа-

грамме для бензола? Какие выводы можно сделать на основании найденных результатов, если сопоставить величины  $(C_{\text{равн.}})_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{г}}$  и  $(C_{\text{равн.}})_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$ ?

Решение. Из соотношения

$$C_{\text{равн.}} = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{\text{равн.}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{равн.}},$$

вытекающего из уравнения (III, 1), следует, что для паров бензола

$$\text{при } t = 72 \div 267 \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{равн.}} < 0,$$

$$\text{при } 72 < t < 267 \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{равн.}} > 0.$$

Для водяного же пара при всех температурах

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{равн.}} < 0$$

(см. рис. 21, стр. 123).

Для жидкой фазы независимо от природы вещества

$$C_{\text{равн.}}^{\text{ж}} \approx C_P^{\text{ж}} > 0.$$

Поэтому ветвь ортобарной кривой, относящаяся к кипящей жидкости, будет характеризоваться неравенством

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{равн.}} > 0.$$

Результаты решения этого примера схематически изображены на рис. 27, на котором показан также процесс адиабатного сжатия ( $OB$ )

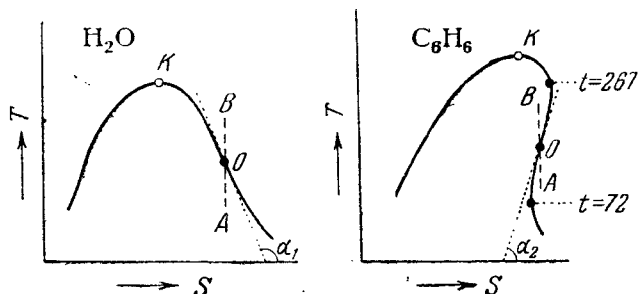


Рис. 27.

и адиабатного расширения ( $OA$ ) насыщенного пара. Из рисунка наглядно видно, что если адиабатное сжатие паров бензола (в интервале  $72—267^\circ\text{C}$ ) приводит к его увлажнению, то адиабатное сжатие водяного пара вызывает перегрев его.

Конденсация насыщенного водяного пара при адиабатном расширении является одной из причин того, что барометрическое давление в дождливую погоду падает.

3. Показать, что уравнение (V, 21) можно преобразовать в

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Решение. Если переписать уравнение (V, 21) в виде

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta H}{\Delta V} \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P,$$

то в соответствии с уравнением (V, 1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} &= \Delta C_P + \Delta V \frac{\partial P}{\partial T} - T \frac{\partial P}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P = \\ &= \Delta C_P + \left[ \Delta V - T \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \right] \frac{\partial P}{\partial T}. \end{aligned}$$

Так как для каждой из равновесных фаз

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

то, заменяя выражение, стоящее в квадратных скобках, на величину  $\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T$ , получим искомое уравнение.

4. Теплоты парообразования бензола при  $t = 40$  и  $12$  соответственно равны  $421,4$  и  $362,8$   $\text{дж/г}$  [ТЭС, 7, 331].

Найти молярную теплоту парообразования бензола при  $t = 0, 80, 160, 200, 240$  и  $280$ .

Результаты расчета сравнить со следующими справочными величинами:

|                                |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $t$ . . . . .                  | 0    | 80   | 160  | 200  | 240  | 280  |
| $\Delta H_{\text{пар.}}$ . . . | 8360 | 7359 | 6133 | 5351 | 4227 | 2141 |

Решение. Пересчитывая приведенные в условии примера данные в  $\text{кал/моль}$ , получаем

$$\Delta H_{t=40} = 421,4 \cdot 78,1 \cdot 0,239 = 7866;$$

$$\Delta H_{t=120} = 362,8 \cdot 78,1 \cdot 0,239 = 6772.$$

Затем наносим на график в координатах  $\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = \varphi (\lg T)$  (рис. 28) две точки:

$$\lg T_1 = 2,4958 \text{ и } \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = \frac{7866}{313,3} = 25,11$$

и

$$\lg T_2 = 2,5946 \text{ и } \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = \frac{6772}{393,2} = 17,22.$$

Соединяя эти точки прямой, находим в соответствии с уравнением (V, 24) значения  $\Delta H_{\text{пар.}}$  (путем экстраполяции и интерполяции) при заданных температурах:

|                                        |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ . . . . .                          | 0     | 80    | 160   | 200   | 240   | 280   |
| $\lg T$ . . .                          | 2,436 | 2,548 | 2,637 | 2,675 | 2,710 | 2,743 |
| $\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T}$ . . | 29,8  | 20,9  | 14,0  | 11,0  | 8,2   | 5,6   |
| $\Delta H_{\text{пар.}}$ . .           | 8130  | 7380  | 6070  | 5210  | 4210  | 3100  |

Если исключить последнюю величину, расхождение между опытными и расчетными данными составит около 1,4%.

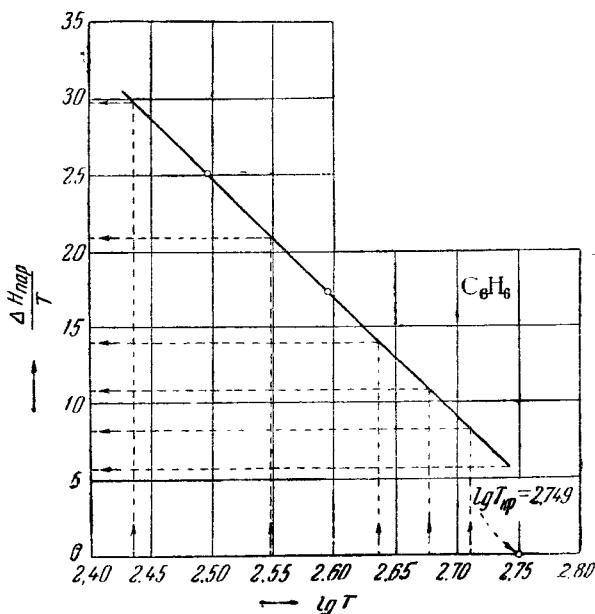


Рис. 28.

5. Теплота парообразования четыреххлористого углерода при  $t = 80$  равна 7024 кал/моль [ТЭС, 7, 331].

Найти  $\Delta H_{\text{пар.}}$  при  $t = 260$  и сравнить с экспериментальным значением этой величины [3063 кал/моль, там же], если  $(t_{\text{кр.}})_{\text{CCl}_4} = 283,1$  [Кар, 191]. Для расчета воспользоваться таблицами Вукаловича [Вук].

Решение. Теплота парообразования  $\text{CCl}_4$  дается при

$$(t_{\text{кр.}} - t)_{\text{CCl}_4} = (t_{\text{кр.}} - t)_{\text{H}_2\text{O}} = 283,1 - 80 = 203,1;$$

поэтому

$$t_{\text{H}_2\text{O}} = 374,2 - 203,1 = 171,1.$$

По таблицам Вукаловича [Вук, 18] при этой температуре

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 488,3 \text{ ккал/кг} = 488,3 \cdot 18,02 = 8799.$$

Следовательно, для  $\text{CCl}_4$  константа уравнения (V,26) равна

$$K = \frac{7024}{8799} = 0,798.$$

Определяем  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{CCl}_4}$  при  $t = 260$ :

$$(t_{\text{кр.}} - t)_{\text{CCl}_4} = 283,1 - 260 = 23,1;$$

поэтому

$$t_{\text{H}_2\text{O}} = 374,2 - 23,1 = 351,1.$$

По таблицам Вукаловича [Вук, 21] при этой температуре

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}} = 208,9 \text{ ккал/кг} = 208,9 \cdot 18,02 = 3764.$$

В соответствии с найденным значением  $K_{\text{CCl}_4}$  получаем

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{CCl}_4} = 3764 \cdot 0,798 = 3004,$$

что отличается от приведенной в условии величины на 2,0%.

### Задачи

1. Рассчитать с помощью уравнения (V,20)  $C_{\text{равн.}}^r$  для воды при  $t = 100$  и сравнить полученный результат с результатами расчета по уравнению (V,19) (см. пример 1).

Для вычисления воспользоваться следующими извлечениями из таблиц Вукаловича [Вук]:

|                                          |       |       |       |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $t$                                      | 99    | 100   | 101   |
| $\Delta H_{\text{пар.}}, \text{ккал/кг}$ | 539,5 | 538,9 | 538,3 |

2. На рис. 29 приведена зависимость  $\Delta H_{\text{пар.}}$  от температуры для „фреона-21“ ( $\text{CHCl}_2\text{F}$ ), рассчитанная М. Х. Карапетянцем [Кар, 202].

Найти величины  $C_{\text{равн.}}^r - C_{\text{равн.}}^{\text{ж}}$  при  $t = 0, 60$  и  $130$ .

3. 1) Показать, что при некоторых допущениях точное уравнение (V,19) можно заменить для насыщенного пара соотношением

$$C_{\text{равн.}}^r = C_F^r - \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T}.$$

2) С помощью этого уравнения найти теплоемкость насыщенного водяного пара при  $t=100$ . Необходимые данные заимствовать из решения примера 1.

Результат расчета сопоставить с результатами решения примера 1 и задачи 1.

4. Теплоемкость твердого и жидкого *m*-ксилола при  $T_{н. т. пл.}=225$  соответственно равна примерно 29,22 и 39,71 [ФХК, 1]. Теплота плавления равна примерно 2800 [ФХК, 1].

Найти приближенное значение изменения теплоты плавления с температурой, отнесенное к 1 градусу.

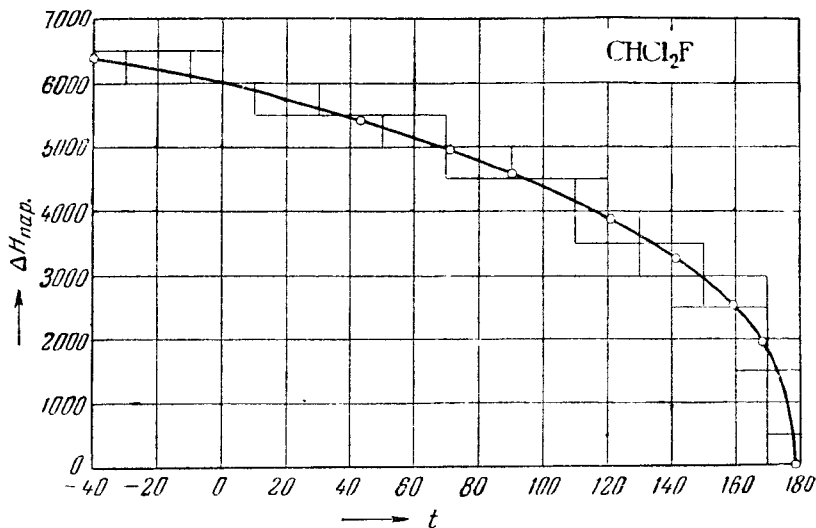


Рис. 29.

5. Теплота парообразования *n*-пентана при  $t=33,5$  равна по В. Я. Курбатову 84,14 кал/г [К]. Теплоемкость жидкого пентана при  $t=34$  равна примерно 0,524 кал/г [К]; теплоемкость парообразного пентана равна приблизительно 0,40 кал/г [ФХК, 1].

Найти теплоту парообразования при  $t=6,4$  и сравнить с опытной величиной, равной 91,87 кал/г [там же].

6. Теплоты парообразования этана при  $T=200$  и 270 соответственно равны 3226 и 2290 кал/моль [ФХК, 2].

1) Вывести уравнение (V,24);

2) рассчитать по нему  $\Delta H_{\text{пар}}$  при а)  $T=240$  и б)  $T=295$ .

Результаты расчета сравнить с величинами, найденными по экспериментальным данным и соответственно равными 2830 и примерно 1381 [там же].

Объяснить причины расхождения результатов.



7. Теплоты парообразования этана при  $T=200, 240$  и  $270$  соответственно равны  $3226, 2830$  и  $2290$  *кал/моль* [ФХК, 2].

1) Вывести уравнение (V,25);

2) найти  $\Delta H_{\text{пар.}}$  при  $T=280$ .

Результат сравнить с величиной  $\Delta H_{\text{пар.}}=2014$ , найденной по экспериментальным данным [ФХК, 2].

8. Теплота парообразования пропана при  $t_{\text{н. т. к.}}=-42,0$  равна  $4490$  *кал/моль*; теплота парообразования гептана при  $t_{\text{н. т. к.}}=98,3$  равна  $7660$  *кал/моль* [ФХК, 1].

Считая, что в гомологическом ряду этан—октан константа уравнения (V,26) линейно меняется с изменением числа атомов углерода, найти:

1) зависимость константы  $K$  уравнения (V,26) от числа атомов углерода;

2) теплоту парообразования этана при  $T=184,1$ ;

3)  $\Delta H_{\text{пар.}}$  бутана при а)  $t_1=-0,5$  и б)  $t_2=94,45$ .

Критические температуры этана, пропана, бутана и октана соответственно равны  $32,3; 96,8; 152,5$  и  $296,2^\circ\text{C}$  [Кар, 191].

Результаты расчета сравнить с величинами, найденными по экспериментальным данным и соответственно равными  $3514, 5350$  и  $63,20$  *кал/г* [ФХК, 2]. Теплоты парообразования воды, необходимые для расчета, заимствовать из таблиц Вукаловича [Вук].

## ГЛАВА VI

### ОБОБЩЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА

#### 1. ГАЗЫ

Обобщенные методы расчета термодинамических свойств веществ наибольшее применение получили в термодинамике газов. Эти методы основаны на принципе соответственных состояний и позволяют по значениям приведенной температуры  $\tau = \frac{T}{T_{кр.}}$  и приведенного

давления  $\pi = \frac{P}{P_{кр.}}$ , прибегая в отдельных случаях к известным значениям некоторых свойств, приближенно рассчитать (с помощью уравнений или графиков) различные свойства веществ в значительном интервале температур и давлений.

Соотношение *давление — объем — температура* определяется по зависимости коэффициента сжимаемости  $z$  от  $\pi$  и  $\tau$  (рис. 30).

Коэффициент сжимаемости смеси  $z_{см.}$  может быть найден следующими способами:

1) по рис. 30 определяется коэффициент сжимаемости каждого компонента; затем вычисляется  $z_{см.}$  по уравнению

$$z_{см.} = \sum N_i z_i; \quad (VI,1)$$

2) смесь рассматривается как чистый газ и ей приписываются значения псевдокритических параметров

$$T'_{кр.} = \sum N_i (T'_{кр.})_i \quad \text{и} \quad P'_{кр.} = \sum N_i (P'_{кр.})_i; \quad (VI,2)$$

затем вычисляются псевдоприведенные параметры

$$\tau' = \frac{T}{T'_{кр.}} \quad \text{и} \quad \pi' = \frac{P}{P'_{кр.}},$$

и наконец, по рис. 30 определяется  $z_{см.}$ .

Найдя тем или иным способом  $z_{см.}$ , вычисляют объем смеси по уравнению (IV,5). Если для расчета заданы не  $P$  и  $T$ , а  $P$  и  $V$  или  $T$  и  $V$ , то расчет осуществляется методом подбора.

*Плотность* вычисляется с помощью графика  $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ , представленного на рис. 31; более точные значения  $\gamma$  могут быть найдены по табл. 4, охватывающей больший — по сравнению с графиком — интервал значений  $\pi$  и  $\tau$ .

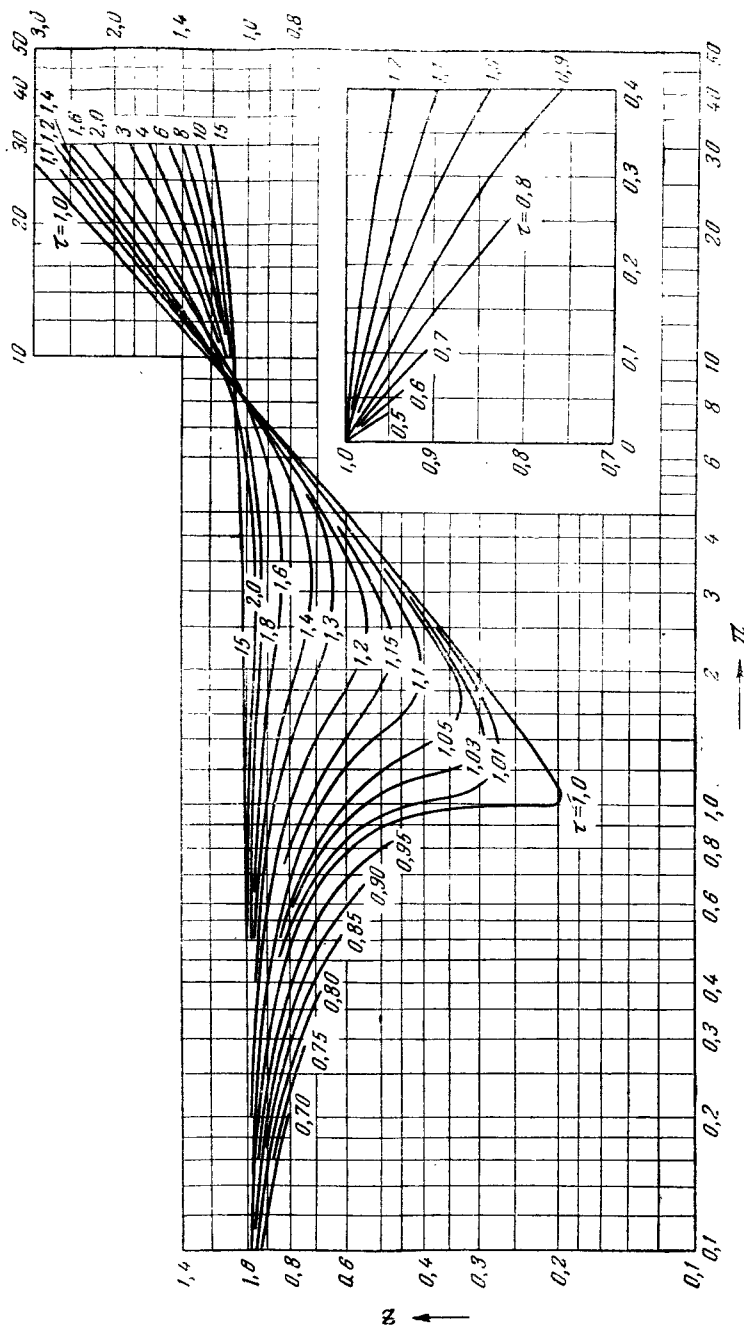


Рис. 30.

Значения  $\gamma$  для  $\tau$  от 1 до 3,5

| $\pi$ | $\tau$ |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | 1,0    | 1,1   | 1,2   | 1,3   | 1,4   | 1,5   | 1,6   | 1,7   | 1,8   | 2,0   | 2,2   | 2,4   | 2,7   | 3,0   | 3,5   |
| 0     | 1,000  | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| 1     | 0,612  | 0,735 | 0,814 | 0,870 | 0,906 | 0,926 | 0,948 | 0,956 | 0,964 | 0,976 | 0,990 | 1,000 | 1,006 | 1,010 | 1,014 |
| 2     | 0,385  | 0,560 | 0,668 | 0,760 | 0,824 | 0,822 | 0,898 | 0,914 | 0,930 | 0,956 | 0,980 | 1,000 | 1,012 | 1,020 | 1,028 |
| 3     | 0,288  | 0,435 | 0,560 | 0,668 | 0,748 | 0,806 | 0,854 | 0,880 | 0,902 | 0,940 | 0,974 | 1,000 | 1,020 | 1,032 | 1,046 |
| 4     | 0,248  | 0,370 | 0,494 | 0,602 | 0,690 | 0,764 | 0,824 | 0,858 | 0,882 | 0,930 | 0,972 | 1,000 | 1,030 | 1,048 | 1,062 |
| 5     | 0,226  | 0,338 | 0,464 | 0,566 | 0,654 | 0,736 | 0,802 | 0,842 | 0,866 | 0,922 | 0,972 | 1,008 | 1,042 | 1,062 | 1,080 |
| 6     | 0,210  | 0,318 | 0,442 | 0,544 | 0,634 | 0,720 | 0,788 | 0,834 | 0,860 | 0,920 | 0,978 | 1,014 | 1,052 | 1,074 | 1,098 |
| 7     | 0,202  | 0,310 | 0,430 | 0,532 | 0,626 | 0,710 | 0,780 | 0,832 | 0,860 | 0,926 | 0,988 | 1,026 | 1,068 | 1,092 | 1,112 |
| 8     | 0,200  | 0,308 | 0,428 | 0,528 | 0,624 | 0,712 | 0,784 | 0,834 | 0,868 | 0,934 | 1,000 | 1,040 | 1,086 | 1,110 | 1,136 |
| 9     | 0,200  | 0,310 | 0,430 | 0,532 | 0,630 | 0,720 | 0,792 | 0,840 | 0,878 | 0,948 | 1,014 | 1,058 | 1,106 | 1,130 | 1,158 |
| 10    | 0,202  | 0,312 | 0,434 | 0,542 | 0,640 | 0,730 | 0,806 | 0,852 | 0,890 | 0,964 | 1,034 | 1,076 | 1,128 | 1,153 | 1,180 |
| 11    | —      | —     | 0,460 | 0,552 | 0,654 | 0,746 | 0,810 | 0,866 | 0,908 | 0,982 | 1,054 | 1,100 | 1,152 | 1,174 | 1,204 |
| 12    | —      | —     | 0,474 | 0,566 | 0,668 | 0,760 | 0,834 | 0,884 | 0,928 | 1,008 | 1,078 | 1,126 | 1,174 | 1,198 | 1,226 |
| 13    | —      | —     | 0,490 | 0,582 | 0,686 | 0,778 | 0,852 | 0,906 | 0,952 | 1,014 | 1,106 | 1,152 | 1,202 | 1,222 | 1,250 |
| 14    | —      | —     | 0,510 | 0,598 | 0,706 | 0,798 | 0,874 | 0,930 | 0,978 | 1,066 | 1,134 | 1,180 | 1,228 | 1,248 | 1,280 |
| 15    | —      | —     | 0,532 | 0,620 | 0,728 | 0,826 | 0,902 | 0,958 | 1,006 | 1,100 | 1,166 | 1,214 | 1,256 | 1,280 | 1,310 |
| 16    | —      | —     | 0,554 | 0,646 | 0,758 | 0,854 | 0,934 | 0,996 | 1,036 | 1,114 | 1,198 | 1,240 | 1,290 | 1,310 | 1,340 |
| 17    | —      | —     | 0,554 | 0,672 | 0,786 | 0,890 | 0,970 | 1,026 | 1,072 | 1,172 | 1,230 | 1,274 | 1,322 | 1,342 | 1,368 |
| 18    | —      | —     | 0,578 | 0,706 | 0,824 | 0,930 | 1,006 | 1,066 | 1,110 | 1,208 | 1,270 | 1,310 | 1,354 | 1,374 | 1,402 |
| 19    | —      | —     | 0,604 | 0,738 | 0,860 | 0,970 | 1,050 | 1,106 | 1,150 | 1,248 | 1,308 | 1,348 | 1,392 | 1,414 | 1,434 |
| 20    | —      | —     | 0,628 | 0,768 | 0,894 | 1,006 | 1,088 | 1,142 | 1,180 | 1,288 | 1,340 | 1,386 | 1,432 | 1,442 | 1,468 |
| 21    | —      | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,328 | 1,406 | 1,418 | 1,472 | 1,476 | 1,504 |
| 22    | —      | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,366 | 1,426 | 1,466 | 1,514 | 1,522 | 1,534 |

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Значения  $\gamma$  для  $\tau$  от 3,5 до 85

| $\tau$ | 3,5   | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 12    | 15    | 16    | 18    | 20    | 22    | 25    | 30    | 35    |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0      | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| 5      | 1,080 | 1,076 | 1,071 | 1,063 | 1,056 | 1,057 | 1,048 | 1,043 | 1,038 | 1,036 | 1,030 | 1,028 | 1,024 | 1,019 | 1,015 | 1,012 |
| 10     | 1,180 | 1,167 | 1,152 | 1,135 | 1,120 | 1,117 | 1,102 | 1,088 | 1,072 | 1,070 | 1,061 | 1,052 | 1,048 | 1,039 | 1,031 | 1,028 |
| 15     | 1,310 | 1,274 | 1,244 | 1,214 | 1,194 | 1,181 | 1,160 | 1,136 | 1,110 | 1,108 | 1,087 | 1,080 | 1,072 | 1,058 | 1,045 | 1,042 |
| 20     | 1,468 | 1,402 | 1,346 | 1,302 | 1,274 | 1,248 | 1,210 | 1,182 | 1,152 | 1,148 | 1,127 | 1,110 | 1,100 | 1,082 | 1,060 | 1,054 |
| 25     | —     | 1,540 | 1,450 | 1,398 | 1,356 | 1,318 | 1,284 | 1,434 | 1,192 | 1,188 | 1,158 | 1,142 | 1,128 | 1,106 | 1,084 | 1,070 |
| 30     | —     | 1,686 | 1,570 | 1,502 | 1,444 | 1,392 | 1,352 | 1,292 | 1,234 | 1,228 | 1,192 | 1,176 | 1,156 | 1,130 | 1,106 | 1,086 |
| 35     | —     | 1,868 | 1,708 | 1,612 | 1,534 | 1,470 | 1,424 | 1,350 | 1,284 | 1,270 | 1,228 | 1,208 | 1,184 | 1,160 | 1,126 | 1,104 |
| 40     | —     | 2,028 | 1,854 | 1,728 | 1,630 | 1,554 | 1,492 | 1,410 | 1,328 | 1,312 | 1,266 | 1,240 | 1,212 | 1,178 | 1,146 | 1,118 |
| 45     | —     | 2,228 | 2,018 | 1,850 | 1,736 | 1,644 | 1,570 | 1,470 | 1,380 | 1,354 | 1,306 | 1,274 | 1,242 | 1,202 | 1,168 | 1,134 |
| 50     | —     | 2,450 | 2,190 | 1,986 | 1,850 | 1,744 | 1,654 | 1,534 | 1,432 | 1,400 | 1,346 | 1,308 | 1,272 | 1,228 | 1,188 | 1,152 |
| 55     | —     | 2,694 | 2,372 | 2,126 | 1,968 | 1,844 | 1,740 | 1,598 | 1,486 | 1,448 | 1,388 | 1,342 | 1,302 | 1,252 | 1,208 | 1,168 |
| 60     | —     | 2,966 | 2,570 | 2,274 | 2,098 | 1,952 | 1,828 | 1,664 | 1,546 | 1,500 | 1,432 | 1,380 | 1,334 | 1,278 | 1,230 | 1,182 |
| 65     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,602 | 1,552 | 1,476 | 1,416 | 1,368 | 1,306 | 1,252 | 1,196 |
| 70     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,662 | 1,608 | 1,526 | 1,454 | 1,390 | 1,332 | 1,272 | 1,214 |
| 75     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,728 | 1,668 | 1,590 | 1,494 | 1,438 | 1,362 | 1,292 | 1,238 |
| 80     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,794 | 1,728 | 1,622 | 1,538 | 1,472 | 1,390 | 1,314 | 1,248 |
| 85     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,862 | 1,790 | 1,672 | 1,582 | 1,512 | 1,426 | 1,338 | 1,268 |
| 90     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,930 | 1,862 | 1,736 | 1,626 | 1,548 | 1,456 | 1,360 | 1,288 |
| 95     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 2,002 | 1,912 | 1,774 | 1,668 | 1,590 | 1,490 | 1,380 | 1,308 |
| 100    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 2,070 | 1,978 | 1,828 | 1,712 | 1,628 | 1,528 | 1,402 | 1,328 |

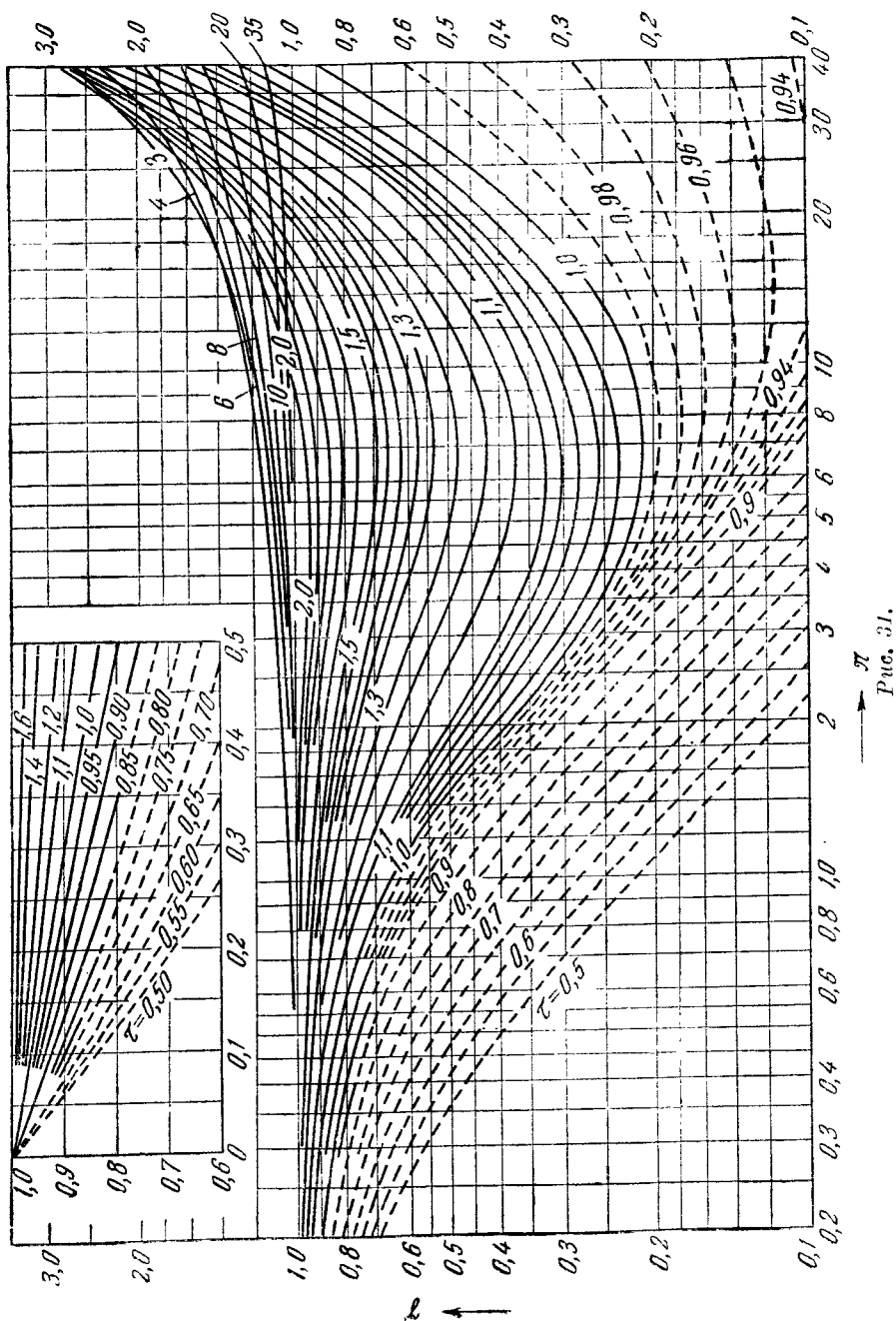


Рис. 31.

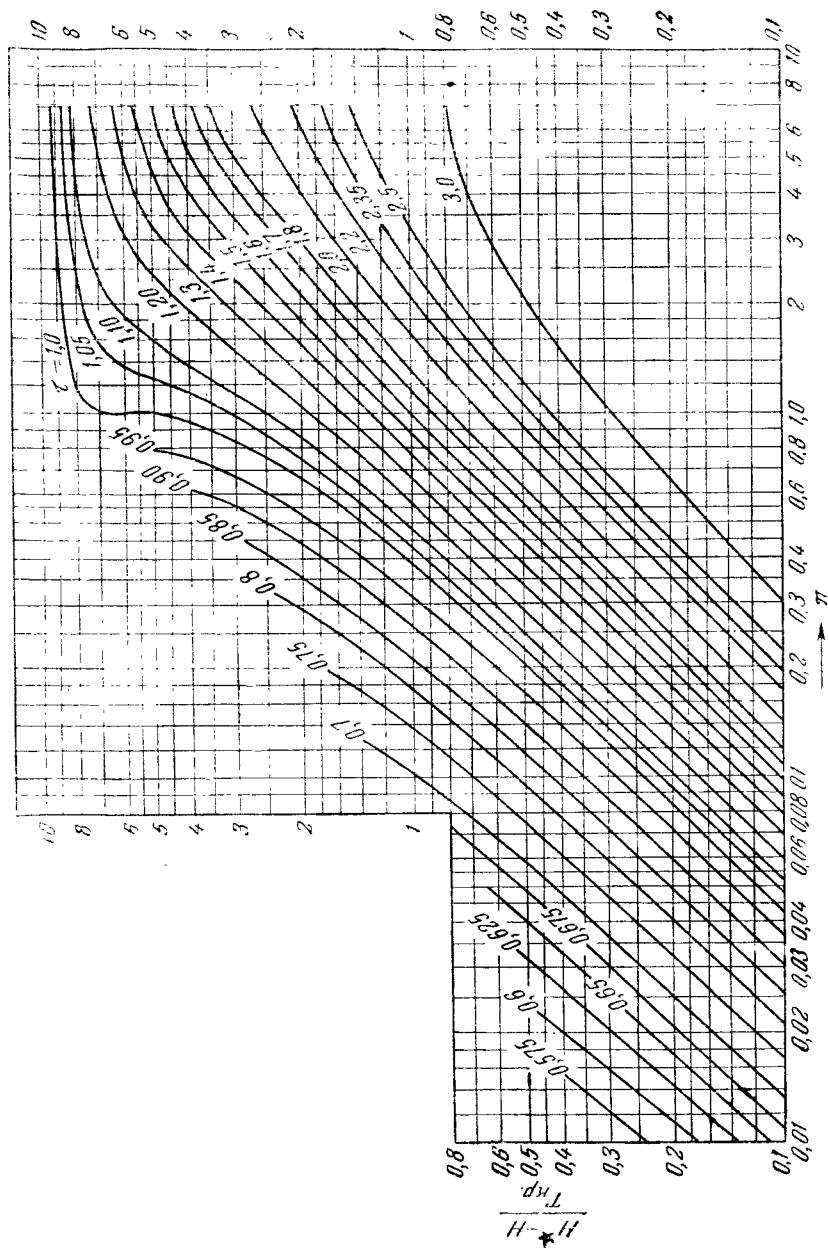


Рис. 32.

Расчет зависимости *теплосодержания и теплоемкости* от температуры и давления производится с помощью графиков:

$$\frac{H^* - H}{T_{\text{кр.}}} = \varphi(\pi, \tau) \text{ (рис. 32) и } C_p - C_p^* = \varphi(\pi, \tau) \text{ (рис. 33),}$$

где  $H^*$  и  $C_p^*$  равны соответственно *теплосодержанию и теплоемкости* при данной температуре и бесконечно-малом (практически атмосферном) давлении.

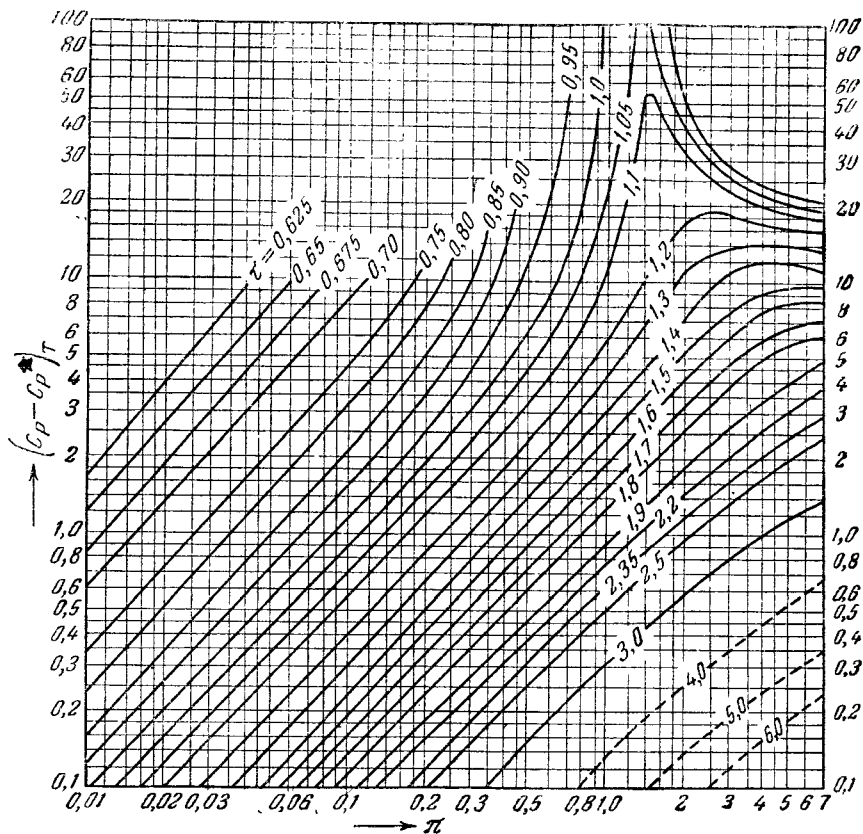


Рис. 33.

Для расчета *дрозсель-эффекта* может служить рис. 34 и уравнение

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{(C_p^*)_{\text{ор.}} T_{\text{кр.}}} \ln \left( \frac{\gamma_1''}{\gamma_1'} \right), \quad (\text{VI}, 3)$$



где  $\gamma', \gamma''$  берутся при  $P_1$  и соответственно  $\tau_1'$  и  $\tau_1''$ , а последние близки к  $(\tau_1 = \frac{T_1}{T_{кр.}})$ , причем  $\tau_1' < \tau_1$  и  $\tau_1'' > \tau_1$ .

Применяемые для расчета сжимаемости газовых смесей методы аддитивности могут быть использованы для приближенной оценки других свойств (в частности  $H$  и  $C_p$  смеси). Мы рекомендуем для этого воспользоваться и методом псевдоприведенных параметров.

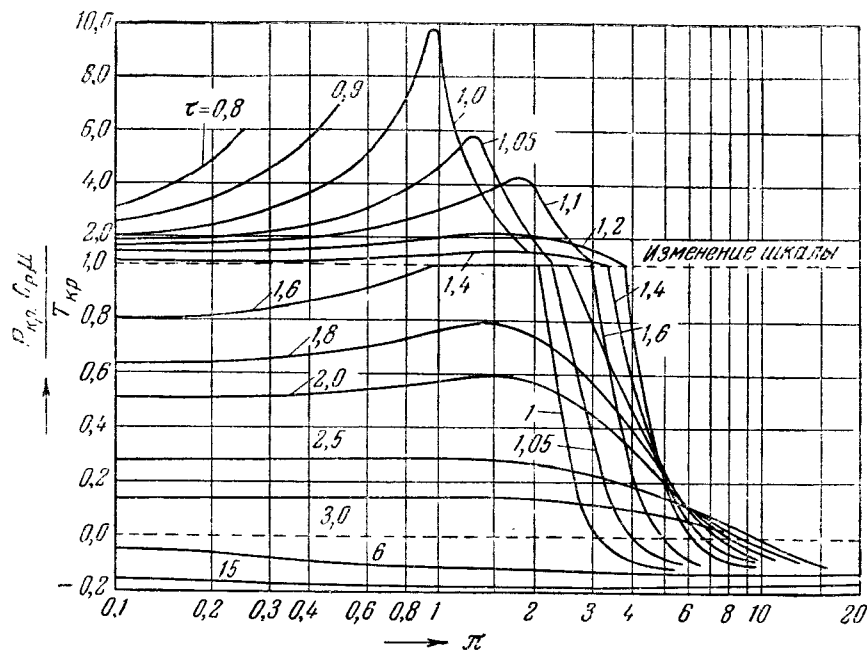


Рис. 34.

В случае возможности точного расчета (например, по соответствующим уравнениям) рис. 30—34 могут служить для подбора искомой величины.

Для водорода, гелия и неона при вычислении  $\pi$  и  $\tau$  в целях лучшего совпадения с опытом вместо  $P_{кр.}$  и  $T_{кр.}$  во всех случаях следует пользоваться величинами  $P_{кр.} + 8$  и  $T_{кр.} + 8$ .

### Примеры

1. Найти объем 1 моля газообразного метанола при  $t = 300$  и  $P = 200$ , если  $t_{кр.} = 240,0$  и  $P_{кр.} = 78,7$  [Кар, 191].

Результат расчета сопоставить с опытной величиной  $V = 11,4$  [Л. М. Лашаков, ЖХП, № 19, 17 (1941)].

Решение. Указанным в условии примера величинам давления и температуры отвечают следующие значения приведенных параметров:

$$\pi = \frac{200}{78,7} = 2,54 \quad \text{и} \quad \tau = \frac{200 + 273,2}{240,0 + 273,2} = 1,12.$$

По рис. 30

$$z = 0,15$$

и в соответствии с уравнением (IV,5)

$$V = 0,45 \frac{82,06 \cdot 573,2}{200} = 106,$$

что отличается от опытной величины на 7%.<sub>0</sub>.

2. Какое давление следует поддерживать в резервуаре емкостью 1 м<sup>3</sup>, чтобы в нем при  $t = 500$  содержалось 100 кг водяного пара? Для воды  $t_{кр.} = 374,1$  и  $P_{кр.} = 218,5$  [Кар, 191].

Результат расчета сопоставить с данными таблиц Вукаловича [Вук].

Решение. Приведенная температура равна

$$\tau = \frac{773,2}{647,3} = 1,2.$$

В соответствии с уравнением (IV,5)

$$P = z \frac{RT}{V} = z \frac{82,06 \cdot 773,2}{\frac{1000000}{1000000}} = z \frac{82,06 \cdot 773,2}{180,02} = 352,1z;$$

поэтому

$$z = \frac{P}{352,1} = \frac{\pi P_{кр.}}{352,1} = \frac{218,5}{352,1} \pi = 0,62\pi.$$

Через точку с координатами  $\pi = 1$  и  $z = 0,62$  проводим на рис. 30 прямую под углом 45° до пересечения с изотермой  $\tau = 1,2$ ; получаем

$$z \approx 0,75 \quad \text{и} \quad \pi \approx 1,2.$$

Следовательно

$$P \approx 1,2 \cdot 218,5 = 262,2.$$

При  $t = 500$  и  $P = 262,2 \cdot \frac{760}{735} = 271,1$  кг/см<sup>2</sup> по таблицам Вукаловича [Вук, 71—72; линейная экстраполяция]

$$V = 0,01020 \text{ м}^3/\text{кг} \quad \text{вместо} \quad V = \frac{1}{100} = 0,01 \text{ м}^3/\text{кг};$$

расхождение составляет 2%.<sub>0</sub>.

3. При какой температуре метан, сжатый до  $P = 140$ , будет иметь плотность  $\rho = 0,00602$ ;  $t_{кр.} = -82,2$  и  $P_{кр.} = 45,8$  [Кар, 191]? Расчет произвести с помощью графика  $z = \varphi(\pi, \tau)$ .

Результат расчета сравнить с экспериментальной величиной  $t=50$  [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

Решение. Так как

$$\pi = \frac{140}{45,8} = 3,06 \quad \text{и} \quad T = \frac{1}{0,00602} = 166,1,$$

то в соответствии с уравнением (IV,5)

$$140 \cdot 166,1 = z \cdot 82,06 \cdot T \quad \text{или} \quad 140 \cdot 166,1 = z \cdot 82,06 \cdot T_{\text{кр}} \cdot \tau,$$

откуда

$$z = \frac{140 \cdot 166,1}{82,06 \cdot 191,0\tau} = \frac{1,48}{\tau}.$$

Далее находим по рис. 30 зависимость  $z$  от  $\tau$  при  $\pi=3,06$  и наносим ее на график (рис. 35). Пересечение построенной кривой с кривой  $z = \frac{1,48}{\tau}$  дает искомое значение

$$\tau \approx 1,685.$$

Следовательно

$$T \approx 1,685 \cdot 191,0 = 321,8 = 48,6^\circ \text{C},$$

что отличается от опытной величины на  $1,4^\circ$ .

4. Найти с помощью метода псевдокритических параметров давление, под которым должна находиться смесь, состоящая из  $34,75^{0,0}_{0,0}$  аммиака и  $65,25^{0,0}_{0,0}$  водорода, чтобы при  $t=200$  один моль ее занимал объем 196 мл. Критические параметры равны:  $(t_{\text{кр}})_{\text{NH}_3}=132,4$ ;

$(P_{\text{кр}})_{\text{NH}_3}=111,5$ ;  $(t_{\text{кр}})_{\text{H}_2}=-240,0$ ;  $(P_{\text{кр}})_{\text{H}_2}=12,8$  [Кар, 191, 192].

Результат расчета сопоставить с экспериментальной величиной  $P=200$  [Я. С. Казарновский, Г. В. Симонов, Г. Е. Арпстов, ЖФХ, 14, 774 (1940)].

Решение. В соответствии с уравнением (VI,2)

$$T'_{\text{кр.}} = 0,3475 \cdot 405,6 + 0,6525 (33,2 + 8) = 140,95 + 26,88 = 167,8;$$

$$P'_{\text{кр.}} = 0,3475 \cdot 111,5 + 0,6525 (12,8 + 8) = 38,75 + 13,57 = 52,3;$$

$$\tau' = \frac{200 + 273,2}{167,8} = 2,82; \quad \pi' = \frac{P}{52,3}.$$

Давление находим методом последовательных приближений.

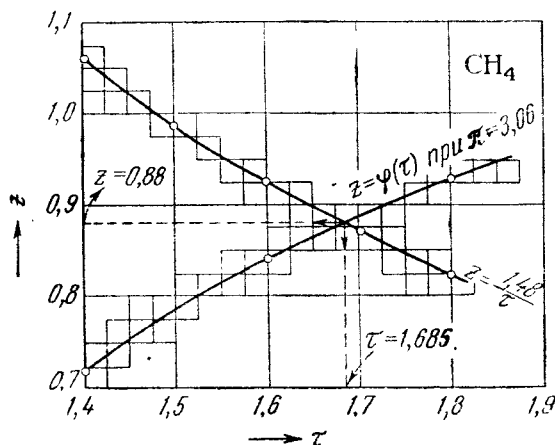


Рис. 35.

Задаем  $P = 200$ ; тогда

$$\pi' = 3,82$$

и по рис. 30

$$z \approx 0,98,$$

т. е.

$$V = \frac{0,98 \cdot 82,06 \cdot 473,2}{200} \approx 190,$$

что не совпадает с величиной, приведенной в условии примера.

Задаем  $P = 190$ ; тогда

$$\pi' = 3,63 \text{ и по рис. 30 } z \approx 0,98,$$

т. е.

$$V = \frac{0,98 \cdot 82,06 \cdot 473,2}{190} \approx 200.$$

Окончательно принимаем  $P = 195 \text{ атм}$ , что отличается от опытной величины на 2,5%.  
 Учитывая недостаточную достоверность величины  $z$ , результат расчета следует признать хорошим.

5. Вычислить летучесть метана при  $t = 0$  и  $P = 200$  и сравнить с величиной, найденной при решении задачи 3 (стр. 110), если  $t_{\text{кр.}} = -82,2$  и  $P_{\text{кр.}} = 45,8$  [Кар, 191].

Решение. На основании значений

$$\tau = \frac{273,2}{191,0} = 1,43 \quad \text{и} \quad \pi = \frac{200}{45,8} = 4,37$$

по рис. 31 находим

$$\gamma \approx 0,68;$$

поэтому

$$f = 0,68 \cdot 200 = 136,$$

что отличается от величины, найденной при решении указанной задачи, на 2,5%.

6. Определить изменение теплосодержания при изотермическом сжатии 1 кг водяного пара от очень низкого давления до  $P = 200 \text{ кг/см}^2$ , если  $t = 500$ .

Результат расчета сопоставить с табличной величиной

$$H^* - H = 832,9 - 774,7 = 58,2 \text{ ккал/кг [Вук, 69, 30].}$$

Решение. В соответствии с величинами

$$\pi = \frac{200 \cdot \frac{735}{760}}{218,5} = 0,89 \quad \text{и} \quad \tau = \frac{773,2}{647,3} = 1,20$$

по рис. 32 определяем

$$\frac{H^* - H}{T_{кр.}} = 1,7,$$

т. е.

$$H^* - H = 1100 = 61,1 \text{ ккал/кг.}$$

Найденная величина отличается от табличной на 50%.

7. Найти  $(C_P)_{\text{CH}_3\text{OH}}$  при  $P = 100$  и  $t = 340$  и сравнить с величиной  $C_P = 30$ , вычисленной путем обработки экспериментальных данных [Л. М. Лашаков, ЖХП, № 19, 17 (1941)], если при  $P = 1$  и  $t = 340$   $(C_P)_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 17,8$  [В, 49].

Решение. Значениям

$$\pi = \frac{100}{78,7} = 1,27 \quad \text{и} \quad \tau = \frac{613,2}{513,2} = 1,19$$

согласно рис. 33 отвечает величина

$$C_P - C_P^* \approx 10;$$

поэтому

$$C_P \approx 10 + 17,8 = 27,8,$$

что отличается от указанной в условии величины на 7,3%.

8. 1) Найти по уравнению

$$C_P = \sum N_i (C_P)_i$$

теплоемкость 1:3-азотоводородной смеси при  $t = 25$  и  $P = 100$ ; теплоемкость водорода и азота при высоких давлениях определить по рис. 33. Для расчета воспользоваться следующими данными:  $(C_P)_{298}$  для водорода и азота соответственно равны 6,89 и 6,96 кал/моль · град [Кар, 512, 513],  $(t_{кр.})_{\text{N}_2} = -147,1$ ;  $(P_{кр.})_{\text{N}_2} = 33,5$ ;  $(t_{кр.})_{\text{H}_2} = -240,0$ ;  $(P_{кр.})_{\text{H}_2} = 12,8$  [Кар, 192, 191].

Результат расчета сравнить с экспериментальным значением  $C_P = 7,19$ , найденным И. Ф. Голубевым и Н. В. Кульчицким [ЖХП, № 6, 36 (1938)].

2) Можно ли считать в указанных условиях молекулярную теплоемкость азотоводородной смеси аддитивной величиной, если теплоемкости водорода и азота при  $P = 500$  и  $t = 100$  соответственно равны 7,00 и 7,84 кал/моль · град [В. П. Камзолкин и Н. В. Кульчицкий, Физико-химические основы производства связанного азота (синтез аммиака), М., 1937, стр. 84 и 86]?

Решение. 1) Так как при  $t = 25$  и  $P = 100$  приведенные параметры равны

$$\pi_{\text{N}_2} = \frac{100}{33,5} = 2,985; \quad \tau_{\text{N}_2} = \frac{298,2}{126,1} = 2,42;$$

$$\pi_{\text{H}_2} = \frac{100}{20,8} = 4,81; \quad \tau_{\text{H}_2} = \frac{298,2}{41,2} = 7,24,$$

то по рис. 33

$$(C_P - C_P^*)_{N_2} = 1,40; \quad (C_P - C_P^*)_{H_2} = 0,12.$$

Поэтому

$$(C_P)_{N_2} = 6,96 + 1,40 = 8,10,$$

$$(C_P)_{H_2} = 6,89 + 0,12 = 7,01$$

и

$$C_P = 0,75 \cdot 7,01 + 0,25 \cdot 8,10 = 7,30,$$

что отличается от экспериментальной величины на 1,5%.

2) Считая теплоемкость величиной аддитивной, получаем

$$C_P = 0,75 (C_P)_{H_2} + 0,25 (C_P)_{N_2} = 0,75 \cdot 7,00 + 0,25 \cdot 7,84 = 7,21,$$

что отличается от экспериментальной величины на 0,3%.

Хорошее совпадение, лежащее в пределах ошибок опыта, объясняется тем, что азотоводородная смесь даже при высоких давлениях подчиняется закону аддитивности объемов, т. е. ее можно считать идеальным раствором.

9. Найти понижение температуры при дросселировании воздуха от  $P_1 = 150$  до  $P_2 = 0$ , если  $t_1 = 0$ ,  $C_P \approx 6,95$ ,  $t_{кр.} = -140,9$  и  $P_{кр.} = 37,2$  [Кар, 192].

Результат расчета сопоставить с опытной величиной  $\Delta T = 36,7$  [С. Я. Герш, Глубокое охлаждение, 1947, стр. 70] и с результатом решения задачи 8 (стр. 126).

Решение. Приведенные параметры, отвечающие начальному состоянию, равны

$$\pi_1 = \frac{150}{37,2} = 4,03 \quad \text{и} \quad \tau_1 = \frac{273,2}{132,3} = 2,06.$$

Примем

$$\tau'_1 = 2,0 \quad \text{и} \quad \tau''_1 = 2,1;$$

тогда по табл. 4 найдем, что

$$\gamma'_1 = 0,93 \quad \text{и} \quad \gamma''_1 = 0,95.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (VI,3) понижение температуры равно

$$\Delta T = \frac{4,575 \cdot 273,2^2 \lg \frac{0,95}{0,93}}{6,95 \cdot 132,3 (2,1 - 2,0)} = 34,3,$$

что отличается от опытной величины и от результата решения указанной задачи соответственно на 2,4 и 4,0°.

### Задачи

1. Один литр азота извлекается из резервуара, в котором  $P = 500$  и  $t = 20$ , и перекачивается в другой резервуар, в котором он содержится при  $P = 10$  и  $t = 0$ .

Во сколько раз изменится объем азота, если  $t_{кр.} = -147,1$  и  $P_{кр.} = 33,5$  [Кар]?

2. Во сколько раз изменится объем этана, если его сжимать от  $P_1 = 20,41$  до  $P_2 = 170,1$  и одновременно охлаждать от  $t_1 = 104,4$  до  $t_2 = 32,2$ ? Для этана  $t_{кр.} = 32,3$  и  $P_{кр.} = 48,2$  [Кар].

Результат расчета сопоставить с опытными данными, если первоначальный объем равен  $46,98$  мл, а конечный объем равен  $2,421$  мл [ФХК, 2].

3. Чему равно давление 1 моля аммиака, занимающего при  $t = 300$  объем  $V = 70,0$ , если  $P_{кр.} = 111,5$  и  $t_{кр.} = 132,4$  [Кар]?

Результат решения сопоставить с опытной величиной  $P' = 488,5$  [Я. С. Казарновский, Acta physicochim. URSS, 12, 513 (1940)].

4. До какой температуры можно нагреть цилиндр емкостью  $3$  л, содержащий  $0,5$  кг углекислоты, чтобы давление в нем не превышало  $100$  кг/см<sup>2</sup> по манометру, если  $P_{кр.} = 73,0$  и  $t_{кр.} = 31,0$  [Кар]?

5. Смесь, содержащая  $74,2\%$  метана и  $25,8\%$  азота (по объему), сжата при  $t = 100$  до  $P = 300$ .

Найти с помощью метода псевдоприведенных параметров объем, занимаемый 1 молем смеси, если  $(P_{кр.})_{CH_4} = 45,8$ ;  $(t_{кр.})_{CH_4} = -82,2$ ;  $(P_{кр.})_{N_2} = 33,5$  и  $(t_{кр.})_{N_2} = -147,1$  [Кар].

Результат расчета сравнить с опытным значением  $V = 106,0$  [И. Р. Кричевский и Г. Т. Левченко ЖФХ, 15, 193 (1941)].

6. Найти с помощью уравнения (VI,1) объем, который будет занимать 1 моль смеси, состоящей из  $31,5\%$  водорода,  $35,2\%$  азота и  $33,3\%$  углекислоты при  $t = 0$  и  $P = 400$ , если:

$$\begin{aligned}(P_{кр.})_{H_2} &= 12,8; & (t_{кр.})_{H_2} &= -240,0; \\ (P_{кр.})_{N_2} &= 33,5; & (t_{кр.})_{N_2} &= -147,1; \\ (P_{кр.})_{CO_2} &= 73,0; & (t_{кр.})_{CO_2} &= 31,0 \text{ [Кар].}\end{aligned}$$

Результат расчета сопоставить с величиной  $V = 59,12$  [И. Р. Кричевский, В. П. Марков, ЖФХ, 14, 101 (1940)].

7. Найти 1) объем и 2) давление 1 моля смеси в условиях, отвечающих задаче 5, если расчет производится, исходя из предположений:

- 1) аддитивности объемов;
- 2) аддитивности давлений.

Результаты вычислений сравнить с величинами, найденными по экспериментальным данным.

8. Под каким давлением находится этилен и каков его коэффициент сжимаемости, если при  $t = 137,5$  и  $\gamma = 0,68$  [ФХК, 2], а  $t_{кр.} = 9,7$  и  $P_{кр.} = 50,8$  [Кар]? Расчет произвести с помощью данных, приведенных в табл. 4.

9. Вычислить летучесть метанола при  $t = 300$  и  $P = 200$ , если  $t_{кр.} = 240,0$  и  $P_{кр.} = 78,7$  [Кар]. Расчет произвести с помощью рис. 31.

10. Найти изменение теплосодержания при сжатии метана от  $P_1 = 68$  до  $P_2 = 170,1$ , если  $t = 21,1$ ,  $t_{кр.} = -82,2$  и  $P_{кр.} = 45,8$  [Кар].

Результат расчета сравнить с опытной величиной, равной  $-22,1$  кал/г [ФХК, 2].

11. Чему будет равно изменение температуры при адиабатном дросселировании воздуха от  $P_2 = 150$  до  $P_1 = 0$ , если  $T_1 = 300$ ? Результат расчета сопоставить с опытной величиной 28,3 [С. Я. Герш, Глубокое охлаждение, 1947, стр. 70].

Принять для воздуха  $t_{кр.} = -140,9$ ,  $P_{кр.} = 37,2$  [Кар] и  $C_P = 7$ .

12. На сколько изменится теплоемкость азота при его изотермическом сжатии от  $P_1 = 1$  до  $P_2 = 200$ , если  $t = 100$ ;  $t_{кр.} = -147,1$ ;  $P_{кр.} = 33,5$  [Кар]?

Результат расчета сравнить с опытной величиной  $\Delta C_P = 7,92 - 6,94 = 0,98$  [В. П. Камзолкин и Н. В. Кульчицкий, Физико-химические основы производства связанного азота (синтез аммиака), М., 1937, стр. 86].

13. Обсудить возможность применения метода псевдоприведенных параметров для расчета теплоемкости на примере водородо-аммиачной смеси, если на основании обработки экспериментальных данных по сжимаемости смеси, состоящей из 34,75% аммиака и 65,25% водорода, было найдено, что при  $t = 150$  и  $P = 300$   $C_P = 9,58$  [Я. С. Казарновский, Сборник работ по физической химии, 250 (1947)].

Принять, что  $(t_{кр.})_{H_2} = -240,0$ ;  $(P_{кр.})_{H_2} = 12,8$ ;  $(t_{кр.})_{NH_3} = 132,4$ ;  $(P_{кр.})_{NH_3} = 111,5$  [Кар] и при  $t = 150$   $C_P^* = 7,79$ . Погрешность вычисления оценивается автором в 1—4%.

14. Найти с помощью уравнения (VI, 3) понижение температуры при дросселировании водяного пара от  $P_1 = 20$  кг/см<sup>2</sup> и  $t_1 = 300$  до  $P_2 = 1$  кг/см<sup>2</sup>;  $P_{кр.} = 218,5$ ,  $t_{кр.} = 374,2$  [Кар].

Результат решения сравнить с расчетом по  $S-H$ -диаграмме.

15. Определить с помощью рис. 34 дифференциальный дроссель-эффект для метана при  $P = 50$  и  $t = 100$ , если  $t_{кр.} = -82,2$ ,  $P_{кр.} = 45,8$  [Кар] и  $C_P = 10,0$  [Г. Т. Левченко, ЖФХ, 18, 453 (1944)].

Результат расчета сопоставить с величинами 0,230 ÷ 0,242, найденными на основании обработки экспериментальных данных [ФХК, 2].



## 2. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Для приближенной оценки термодинамических свойств на кривой равновесия жидкость — пар можно использовать ряд графиков и уравнений.

Так, для определения порядка величины температур кипения и давления насыщенного пара можно воспользоваться рис. 36, на котором представлена зависимость приведенного давления пара от приведенной температуры кипения.

Расчет плотностей (удельных весов) насыщенного пара и кипящей жидкости можно осуществить по графику, представленному на рис. 37.

Для вычисления теплот парообразования можно воспользоваться графиком Мейсснера (рис. 38) или уравнением Ватсона

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{(\Delta H_{\text{пар.}})_1} = \left[ \frac{1-\tau}{1-\tau_1} \right]^{0,38} \quad (\text{VI, 4})$$

Для расчета по рис. 38 необходимо располагать критическими параметрами и температурой кипения при каком-либо давлении; для расчета по уравнению необходимы критические параметры и одно значение теплот парообразования, например  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{п. т. к.}}$ .

Средняя ошибка расчета по рис. 36 и 37 равна примерно 5—15%, хотя в отдельных случаях достигает значительно большей величины.

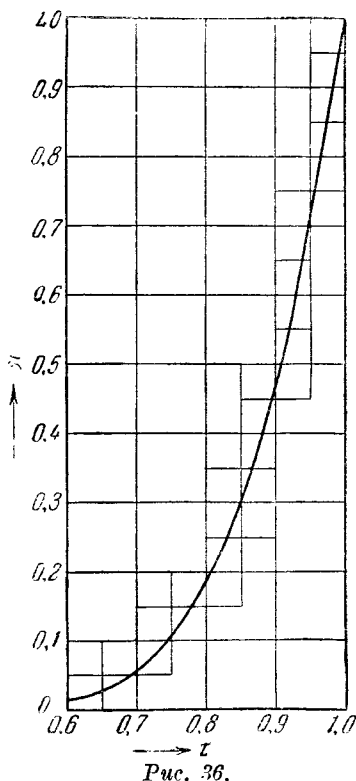


Рис. 36.

Примеры

1. Найти давление насыщенного пара ацетона при  $t = 181,0$  сравнить со справочной величиной 20 атм [С, 37], если  $t_{\text{кр.}} = 235$ , и  $P_{\text{кр.}} = 47,0$  [Кар, 191].

Решение. Пользуясь значением

$$\tau = \frac{454,2}{508,2} = 0,894,$$

находим по рис. 36

$$\pi \approx 0,45;$$

поэтому

$$P \approx 0,45 \cdot 47 = 21,2,$$

что отличается от точной величины на 6%.

2. Найти для этилена плотность кипящей жидкости и насыщенного пара при  $t = -19,20$ , если  $t_{кр.} = 9,6$  и  $\rho_{кр.} = 0,21597$  г/мл [ФХК, 2, 238].

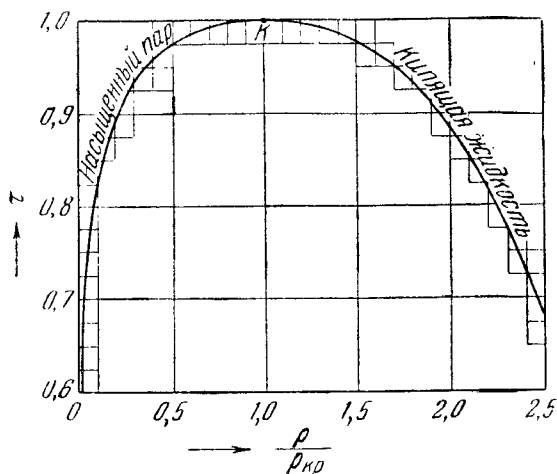


Рис. 37.

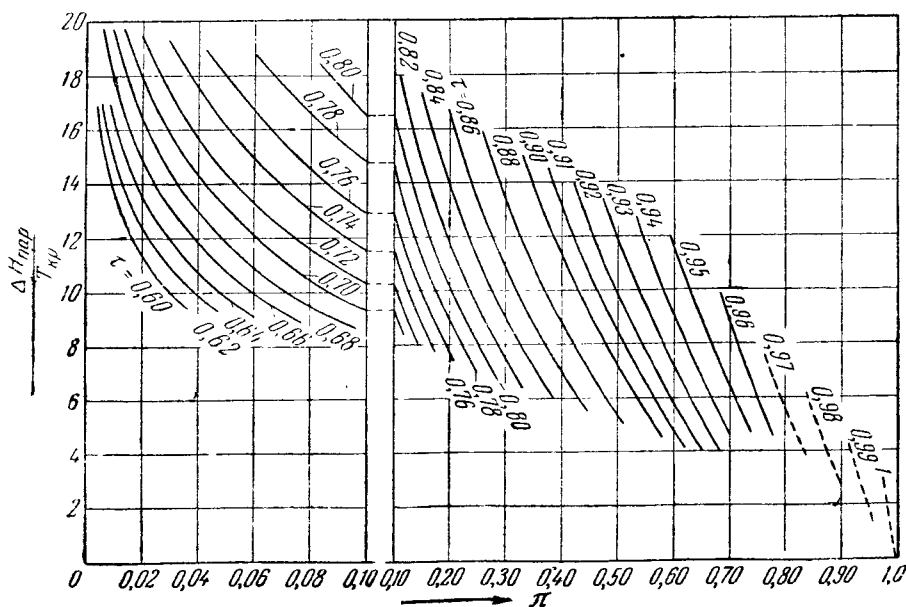


Рис. 38.

Результаты сопоставить с экспериментальными величинами, соответственно равными 0,41313 и 0,051138 г/мл [ФХК, 2, 238].

Решение. По рис. 37 находим, что при

$$\tau = \frac{254,0}{282,7} = 0,898$$

приведенные плотности соответственно равны

$$\frac{\rho^{\text{ж}}}{\rho_{\text{кр.}}} = 1,95 \quad \text{и} \quad \frac{\rho^{\text{г}}}{\rho_{\text{гр.}}} = 0,22.$$

Следовательно

$$\rho^{\text{ж}} = 1,95 \cdot 0,216 = 0,421 \text{ г/мл},$$

$$\rho^{\text{г}} = 0,22 \cdot 0,216 = 0,0475 \text{ г/мл}.$$

Найденные величины отличаются от экспериментальных соответственно на 1,9 и 7,0%.

3. Теплота парообразования октана при  $t_{\text{н. т. к.}} = 125,7$  равна 70,4 кал/г [К, 98],  $t_{\text{кр.}} = 296,2$  [Кар].

Найти с помощью уравнения (VI, 4)  $\Delta H_{\text{пар.}}$  при  $t = 79$  (экспериментальная величина равна 78,3; там же).

Решение. Теплота парообразования дана при

$$\tau = \tau_{\text{н. т. к.}} = \frac{398,9}{569,4} = 0,70:$$

требуется определить теплоту парообразования при

$$\tau_1 = \frac{352,2}{569,4} = 0,62.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (VI, 4)

$$\frac{70,4}{(\Delta H_{\text{пар.}})} = \left( \frac{1 - 0,70}{1 - 0,62} \right)^{0,38} = \left( \frac{0,30}{0,38} \right)^{0,38},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар.}} = \frac{70,4}{0,79^{0,38}} = 77,0 \text{ кал/г},$$

что отличается от опытной величины на 1,7%.

### Задачи

1. Найти температуру кипения хлора под давлением 20 атм, если  $P_{\text{кр.}} = 76,1$  и  $t_{\text{кр.}} = 144,0$  [Кар].

Результат расчета сопоставить с точной величиной  $t = 65$  [С].

2. Определить давление насыщенного пара бромистого алюминия при  $t = 450$ , если  $t_{\text{кр.}} = 495$ .

Результат расчета сопоставить с величиной, найденной по уравнению

$$\lg P \text{ (кг/см}^2\text{)} = 3,9241 - \frac{1907}{T},$$

предложенному Д. Н. Журавлевым [ЖФХ, 10, 325 (1937)] для интервала  $440 \div 495^\circ\text{C}$ .

3. Найти с помощью рис. 37 уравнение прямой линии в координатах

$$\frac{T}{T_{\text{кр.}}} = \varphi\left(\frac{\rho}{\rho_{\text{кр.}}}\right).$$

4. С помощью уравнения, выведенного при решении задачи 3, определить критическую температуру бромистого алюминия, если при  $t = 400$   $\rho^{\text{ж}} = 1,846$  и  $\rho^{\text{г}} = 0,1186$ , а  $\rho_{\text{кр.}} = 0,8875$  [Д. Н. Журавлев, ЖФХ, 10, 325 (1937)].

Результат расчета сопоставить с величинами, найденными на основании экспериментальных данных:  $495^\circ\text{C}$  [там же] и  $499^\circ\text{C}$  [Л. А. Ротиняц и В. А. Суходский, Z. phys. Chem., 87, 635 (1914)].

Пользуясь найденным значением  $t_{\text{кр.}}$ , определить  $\rho^{\text{г}}$  при  $t = 460$ , если  $\rho^{\text{ж}} = 1,565$ .

Результат сопоставить с опытной величиной  $\rho^{\text{г}} = 0,2788$  [Д. Н. Журавлев, ЖФХ, 10, 325 (1937)].

5. Найти расход теплоты на парообразование 1 кг толуола при  $t = 84$ , если  $t_{\text{кр.}} = 320,6$  [Кар], а  $t_{\text{н. т. к.}} = 110,6$  [C].

6. Теплоты парообразования воды при  $t = 200$  и  $300$  соответственно равны  $463,5$  и  $335,1$  ккал/кг [В].

Найти с помощью уравнения (VI, 4) критическую температуру и сравнить с табличной величиной  $t_{\text{кр.}} = 374,2$  [Кар].

7. Найти с помощью рис. 38 теплоту парообразования хлороформа при  $t_{\text{н. т. к.}} = 61,3$  [C], если  $t_{\text{кр.}} = 260,9$  и  $P_{\text{кр.}} = 54,9$  [Кар].

Результат расчета сопоставить с величинами, приведенными в условии и решении примера 3 (стр. 129).

8. По таблицам Вукаловича [Вук] теплосодержания воды и водяного пара при  $t = 200$  и  $P = 15,857$  кг/см<sup>2</sup> соответственно равны  $667,0$  и  $203,5$  ккал/кг. Определить критическое давление, если  $t_{\text{кр.}} = 374,2$ . Результат сравнить с экспериментальной величиной  $P_{\text{кр.}} = 218,5$  [Кар].

## ГЛАВА VII

### РАСТВОРИМОСТЬ

#### 1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость растворимости от температуры при  $P = \text{const}$  выражается *уравнением И. Ф. Шредера*

$$\lg N = \frac{\Delta H (T - T^0)}{4,575 T \cdot T^0}, \quad (\text{VII, 1})$$

которое является также уравнением зависимости между температурой отвердевания и составом раствора. Оно будет точным при условии, что:

1) раствор идеален в интервале концентраций от  $N = 1$  до  $N$  и из него кристаллизуется чистый компонент;

2) молярная теплота плавления данного компонента  $\Delta H$  остается постоянной в пределах от точки плавления  $T^0$  до той температуры  $T$ , при которой его растворимость равна  $N$ .

Для расчетов можно воспользоваться также графиком  $\lg N = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Совместным решением уравнений (VII, 1) для двух веществ определяются координаты эвтектической точки; вычисления можно распространить с двух компонентов на любое число их.

Помимо расчета равновесия „твердый компонент — насыщенный раствор“, уравнение (VII, 1) может быть использовано (при соблюдении указанных условий) для расчета растворимости газов\*; в этом случае величины  $\Delta H$  и  $T^0$  будут представлять соответственно теплоту и температуру конденсации. С помощью уравнения (VII, 1) можно найти также зависимость между температурой кипения и концентрацией раствора.

В тех случаях, когда смесь подчиняется законам бесконечно разбавленных растворов, уравнение (VII, 1) можно упростить, и взаимосвязь между температурой и концентрацией в системе „раствор — чистый компонент“ представить уравнением

$$T - T^0 = k \cdot c, \quad (\text{VII, 2})$$

согласно которому понижение температуры отвердевания (повышение температуры кипения) пропорционально концентрации раство-

\* См. также следующий раздел.

ренного вещества. Криоскопическая (эбулиоскопическая) постоянная  $k$  является экстраполяционной константой; ее величина зависит только от природы растворителя и единиц концентрации. Обычно концентрацию выражают в молях растворенного вещества на 1000 г растворителя; тогда

$$k = \frac{R(T^0)^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_1} \quad (\text{VII, 3})$$

и

$$c = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{1000}}, \quad (\text{VII, 4})$$

где  $g_2$  и  $M_2$  — вес и молекулярный вес растворенного вещества;  
 $g_1$  и  $M_1$  — вес и молекулярный вес растворителя;  
 $T^0$  — температура отвердевания (кипения) растворителя;  
 $\Delta H_1$  — теплота отвердевания (парообразования) растворителя.

Уравнение (VII, 2) в сочетании с уравнениями (VII, 3) и (VII, 4) широко применяется для вычисления молекулярных весов  $M_2$ .

В заключение укажем, что для определения соотношения между фазами в гетерогенной системе служит *правило рычага*. Согласно этому правилу точка, отвечающая суммарному составу системы, совпадает с точкой опоры рычага, длина которого равна длине отрезка между точками, соответствующими составам фаз (соединительная линия), а действующие на него силы численно равны их массам; поэтому последние обратно пропорциональны этим отрезкам.

### Примеры

1. По данным М. Ф. Федоровой [ЖФХ, 14, 422 (1940)] растворимость твердого ацетиленов в жидких кислороде и азоте имеет следующие значения:

|                            |                      |                       |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| $T'$ . . . . .             | 90,7                 | 68,5                  |
| $N_{C_2H_2}^{O_2}$ . . . . | $6,76 \cdot 10^{-6}$ | $0,794 \cdot 10^{-6}$ |
| $N_{C_2H_2}^{N_2}$ . . . . | $13,6 \cdot 10^{-6}$ | $0,955 \cdot 10^{-6}$ |

Считая эти растворы идеальными, определить теплоту растворения ацетиленов в указанных растворителях.

Результат расчета сопоставить с результатом решения задачи 29 (стр. 140).

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 1)

$$\lg \frac{N_{C_2H_2}''}{N_{C_2H_2}'} = \frac{\Delta H}{4,575} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right),$$

поэтому для раствора ацетилена в кислороде

$$\lg \frac{6,76 \cdot 10^{-6}}{0,794 \cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H (90,7 - 68,5)}{4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5},$$

откуда

$$\Delta H = \frac{0,93013 \cdot 4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}{22,2} = 1190.$$

Для раствора ацетилена в азоте

$$\lg \frac{13,6 \cdot 10^{-6}}{0,955 \cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H (90,7 - 68,5)}{4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5},$$

откуда

$$\Delta H = \frac{1,15354 \cdot 4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}{22,2} = 1480.$$

Так как найденные величины значительно отличаются от  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_2\text{H}_2}$  (см. решение упомянутой в условии задачи), то указанные растворы не являются идеальными. Легко видеть, что растворимость  $\text{C}_2\text{H}_2$  в  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  ниже идеальной.

3. 1) Можно ли по графику  $\lg N_2 = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  судить о том, идеален раствор или нет?

2) Ниже приведены данные по составу насыщенных расплавов азотнокислого аммония и азотнокислого лития [ТЭС, 6, 146]:

|                                   |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| $t$ . . . . .                     | 153,9 | 135,6 | 121,1 |
| $N_{\text{LiNO}_3} \cdot 100$ . . | 5,74  | 11,40 | 16,98 |

Вычислить температуру плавления и теплоту плавления азотнокислого аммония. Экспериментальные значения соответственно равны:  $t_{\text{пл.}} = 169,5$  [ТЭС, 6, 146] и  $\Delta H_{\text{пл.}} = 1460$  [ТК, 369]. Расчет произвести с помощью графика.

Решение. 1) Из уравнения (VII, 1) следует, что  $\frac{\partial \lg N}{\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{4,575}$ ; поэтому, если точки на графике  $\lg N = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  укладываются на прямую, которая при своем продолжении упирается в точку с координатами  $\lg N = 0$  и  $\frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_{\text{пл.}}}$  и при этом наклон ее отвечает условию

$$4,575 \frac{\partial \lg N}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -4,575 \lg \alpha = \Delta H_{\text{пл.}},$$

то раствор является идеальным.

Если же с учетом погрешности эксперимента хотя бы одно из указанных требований не удовлетворяется, то раствор нельзя считать идеальным.

2) Пересчитываем приведенные в условии данные на  $\frac{1}{T}$  и  $\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ :

$$\frac{1}{T} \cdot 10^4 \quad . \quad . \quad 23,41 \quad 24,46 \quad 25,36$$

$$\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \quad . \quad -0,0257 \quad -0,0526 \quad -0,0808$$

Строим график в координатах  $\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  (рис. 39). Продолжив прямую до  $\lg N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0$  ( $N_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1$ ), находим

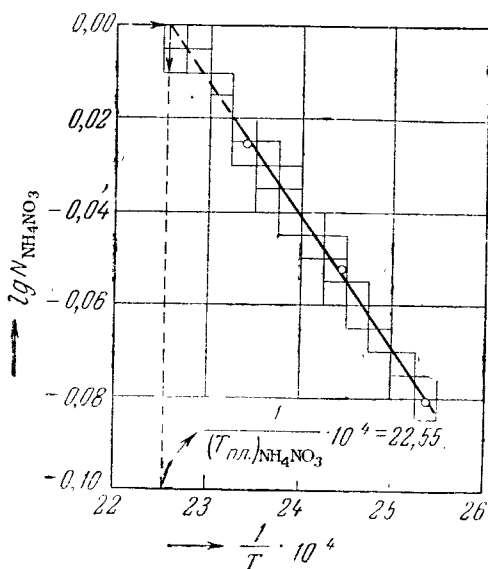


Рис. 39.

$$\frac{1}{(T_{\text{пл.}})_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \cdot 10^4 \approx 22,55,$$

откуда

$$(T_{\text{пл.}})_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 443,5 = 170,3^\circ \text{C},$$

что отличается от экспериментальной величины на  $0,8^\circ$ .

Из условия

$$\frac{\partial \lg N}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{4,575}$$

получаем

$$\frac{4 \cdot 0,02}{2,8 \cdot 10^{-4}} = \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{4,575},$$

откуда

$$(\Delta H_{\text{пл.}}) = 1310,$$

что меньше указанной в условии величины примерно на  $10\%$ .

3. По исследованию В. М. Кравченко [ЖФХ, 13, 133 (1939)] температура кристаллизации эвтектической смеси нафталина с бензолом равна  $-3,6^\circ \text{C}$ .

Считая эту систему во всех интервалах концентрации идеальным раствором, найти  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_8\text{H}_{10}}$ , если  $(T_{\text{пл.}})_{\text{C}_8\text{H}_8} = 278,6$ ,  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_8\text{H}_8} = 2350$  [ФХК, 1, 149] и  $(t_{\text{пл.}})_{\text{C}_8\text{H}_{10}} = 80$ .

Результат расчета сравнить с величиной  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_8\text{H}_{10}} = 4560$  [ГОС, 7, 325].



Решение. В соответствии с уравнением (VII, 1) для кривой кристаллизации бензола

$$\lg (N_{C_6H_6})_{\text{эвт.}} = \frac{2350(-9,0)}{4,575 \cdot 278,2 \cdot 269,6} = -0,06155 = \bar{1},9385,$$

откуда

$$(N_{C_6H_6})_{\text{эвт.}} = 0,868 \text{ и } (N_{C_8H_{10}})_{\text{эвт.}} = 0,132.$$

Для ветви кристаллизации нафталина

$$\lg 0,132 = \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_{C_8H_{10}}}{4,575} \left( \frac{1}{353,2} - \frac{1}{269,6} \right)$$

или

$$\bar{1},1206 = \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})(-83,6)}{4,575 \cdot 353,2 \cdot 269,6},$$

откуда

$$(\Delta H_{\text{пл.}})_{C_8H_{10}} = \frac{4,575 \cdot 353,2 \cdot 269,6 (-0,8794)}{(-83,6)} = 4580,$$

что отличается от экспериментальной величины на 0,44%.

4. 1) Построить диаграмму плавкости для системы *n*-кисл — *m*-кисл, если  $(T_{\text{пл.}})_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 286,3$ ;  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 4045$ ;  $(T_{\text{пл.}})_{m-C_6H_4(CH_3)_2} = 225,3$  и  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{m-C_6H_4(CH_3)_2} = 2765$  [ФХК, 1, 149].

2) Определить координаты эвтектической точки.

3) Найти расход теплоты на плавление 1 кг эвтектической смеси. Смесь ксилолов считать идеальным раствором.

Результаты расчета сопоставить с опытными данными В. М. Кравченко [Сборник работ по физической химии, 337 (1947)] и Н. М. Кижнера и Г. Г. Вендельштейна [ЖРФХО, 57, 1 (1925)], которые нашли, что  $t_{\text{эвт.}} = -53,1$ ;  $(N_{n-C_6H_4(CH_3)_2})_{\text{эвт.}} = 0,133$ , а зависимость температуры начала кристаллизации от состава смеси выражается следующими величинами:

$$N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100 \dots 80,12 \quad 65,18 \quad 50,09 \quad 40,75 \quad 29,82 \quad 25,03 \quad 20,03$$

$$t \dots 4,2 \quad -3,1 \quad -12,1 \quad -20,2 \quad -30,0 \quad -35,0 \quad -41,7$$

$$N_{m-C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100 \dots 17,00 \quad 15,20 \quad 12,50 \quad 11,24 \quad 8,06$$

$$t \dots -46,0 \quad -49,0 \quad -53,1 \quad -52,0 \quad -51,0$$

Решение. 1) Находим уравнения, отвечающие кривым кристаллизации обоих компонентов. В соответствии с уравнением (VII, 1)

$$\lg N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = \frac{4045}{4,575} \left( \frac{1}{286,3} - \frac{1}{T_{n-C_6H_4(CH_3)_2}} \right)$$

или

$$\lg N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 3,088 - \frac{884,2}{T_{n-C_6H_4(CH_3)_2}}$$

II

$$\lg N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = \frac{2765}{4,575} \left( \frac{1}{225,3} - \frac{1}{T_{n-C_6H_4(CH_3)_2}} \right)$$

или

$$\lg N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 2,683 - \frac{604,4}{T_{n-C_6H_4(CH_3)_2}}.$$

Задаваясь различными значениями  $T$  и подставляя их в полученные уравнения, определяем состав растворов, насыщенных соответственно  $n$ -ксилолом и  $m$ -ксилолом:

|                                  |        |        |        |        |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $T$ . . . . .                    | 280    | 270    | 260    | 250    |
| $\lg N_{n-C_6H_4(CH_3)_2}$ . . . | -0,070 | -0,187 | -0,313 | -0,449 |
| $N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100$ | 85,1   | 65,0   | 48,6   | 35,6   |
| $t$ . . . . .                    | 6,8    | -3,2   | -13,2  | -23,2  |

|                                  |        |        |        |        |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $T$ . . . . .                    | 240    | 230    | 220    | 218    |
| $\lg N_{n-C_6H_4(CH_3)_2}$ . . . | -0,596 | -0,756 | -0,931 | -0,968 |
| $N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100$ | 25,4   | 17,5   | 11,7   | 10,8   |
| $t$ . . . . .                    | -33,2  | -43,2  | -53,2  | -55,2  |

|                                  |        |        |        |
|----------------------------------|--------|--------|--------|
| $T$ . . . . .                    | 224    | 222    | 220    |
| $\lg N_{m-C_6H_4(CH_3)_2}$ . .   | -0,015 | -0,040 | -0,064 |
| $N_{m-C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100$ | 96,6   | 91,2   | 86,3   |
| $t$ . . . . .                    | -49,2  | -51,2  | -53,2  |

По полученным данным строим диаграмму плавкости (рис. 40), на которую наносим также приведенные в условии задачи опытные данные.

2) Точка пересечения кривых кристаллизации компонентов является эвтектической; ее координаты

$$t_{\text{эвт.}} = -52,7 \text{ и } (N_{n-C_6H_4(CH_3)_2})_{\text{эвт.}} \approx 0,122,$$

что находится в прекрасном согласии с опытными данными. Таким образом, предположение об идеальности раствора подтверждается результатами расчета, что и следовало ожидать, так как компоненты раствора, будучи изомерами, обладают сходными свойствами.

3) Считая эвтектическую смесь идеальным раствором, найдем, что на плавление 1 кг ее должно быть затрачено

$$\Delta H = 0,122 \cdot 4045 + 0,878 \cdot 2765 \approx 2921 \text{ ккал.}$$

5. С помощью графика, построенного при решении примера 4:

1) Вычислить относительное насыщение раствора, в котором  $N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 0,6$ , если  $t = -5$ .

2) Определить температуру, до которой необходимо охладить 1 кг раствора, насыщенного при  $t = -15$ , для того чтобы половина всего *n*-ксилола оказалась в твердой фазе. В равновесии с раствором какого состава будет находиться выкристаллизовавшийся *n*-ксилол? При какой температуре произойдет полная кристаллизация?

3) Имеется смесь двух веществ, диаграмма плавкости которой принадлежит к типу диаграмм, изображенных на рис. 40 (неизоморфная смесь). Для определения состава смеси (или молекулярного веса растворенного вещества) измеряют температуру  $T^0$  плавления чистого компонента и затем величину  $T$  смеси [см. уравнение (VII, 2)].

Какая температура должна быть взята — температура появления первой капельки или температура исчезновения последнего кристалла?

4) Определяя температуры затвердевания чистого растворителя и раствора (при нахождении молекулярного веса раство-

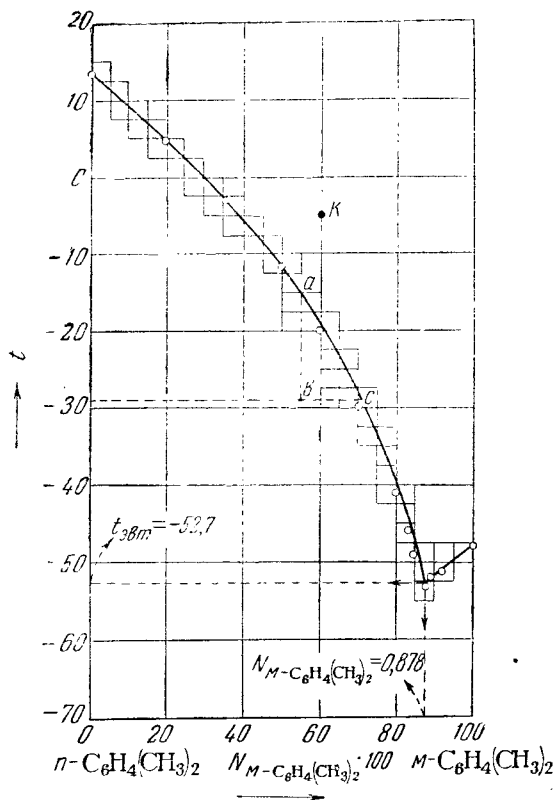


Рис. 40.

ренного вещества криоскопическим методом), применяют переохлаждение, а затем вызывают кристаллизацию.

Отразится ли это на правильности результатов?

5) Каким образом можно было бы найти состав раствора, если известно, что кристаллизация из него начинается при  $t = -50$ ?

6) Что больше,  $\Delta H_{пл.}$  *n*-ксилола или  $\Delta H_{пл.}$  *m*-ксилола?

Результаты расчета сравнить с опытными данными.

Решение. 1) Состав системы определяется точкой  $\kappa$ . При  $t = -5$  концентрации насыщенного раствора примерно равна 61,5%  $n$ -ксилола, т. е. относительная насыщенность раствора составляет

$$\frac{40,0}{61,5} \cdot 100 \approx 65\%.$$

2) Этот вопрос решается с помощью правила рычага. На рис. 40 проводим изотерму  $t = -15$  до пересечения с кривой кристаллизации  $n$ -ксилола. Получаем концентрацию раствора, насыщенного  $n$ -ксиолом, примерно равную 45% (мол.)  $n$ -ксилола (точка  $a$ ). Так как молекулярный вес обоих компонентов одинаков, то в 1 кг раствора будет 450 г  $n$ -ксилола. Надо закристаллизовать  $\frac{450}{2} = 225$  г. Следовательно, твердая фаза должна составлять 22,5% от общей массы, т. е. соотношение между твердой и жидкой фазами должно равняться

$$225 : 775 = 1 : 3,44.$$

Поэтому опускаем перпендикуляр до тех пор, пока он не пересечет соединительную линию (изотерму) в точке, которая делит ее в отношении 1 к 3,44 (точка  $b$ ); получаем  $t \approx -29$ . Выкристаллизовавшийся  $n$ -ксилол будет находиться в равновесии с раствором, содержащим 71%  $m$ -ксилола (точка  $c$ ). Полная кристаллизация наступит при  $t = -52,7$ .

3) В расчет необходимо вводить температуру исчезновения последнего кристалла, так как температура появления первой капли не будет зависеть от состава. Действительно, температура плавления последнего кристалла при нагревании твердой смеси совпадает с температурой кристаллизации первого кристалла при охлаждении жидкой смеси, а это и будет величина  $T'$  в уравнении (VII, 2).

4) При определении температуры отвердевания чистого растворителя ( $T^0$ ) величина переохлаждения не отразится на точности результатов. При определении температуры отвердевания растворителя из раствора ( $T$ ) переохлаждение приводит к следующему. Когда путем перемешивания вызывают кристаллизацию, то раствор меняет концентрацию; увеличение же концентрации приводит к тому, что температура отвердевания будет ниже той, которая отвечает исходной концентрации. Поэтому для нахождения надежного значения  $T'$  необходимо минимальное переохлаждение; в случае же проведения повторных опытов — во избежание получения колеблющихся результатов — надо каждый раз осуществлять по возможности одинаковое переохлаждение.

5) Для нахождения состава раствора можно прибавить незначительное количество  $m$ -ксилола; если это приведет к понижению температуры появления первого кристалла (исчезновения последнего кристалла при нагревании), то точка лежит на кривой кристалли-

зации *n*-ксилола; если же температура, при которой произойдет превращение гомогенной системы в гетерогенную, окажется выше первоначальной, то точка лежит на кривой кристаллизации *m*-ксилола.

Можно было бы воспользоваться и правилом рычага, так как если, например, охладить раствор до  $t = -52$  или, что надежнее (во избежание переохлаждения), нагреть твердую смесь до  $t = -52$ , то в первом случае в твердой фазе будет около 2% вещества, а во втором — больше 50%.

6) В соответствии с уравнением (VII, 2) при малых концентрациях понижение температуры отвердевания пропорционально концентрации. Вплоть до  $N = 0,1$  участки кривых кристаллизации можно считать прямолинейными (рис. 40); из их положения следует, что константы пропорциональности для *n*-ксилола и *m*-ксилола соответственно равны приблизительно 42 и 38.

Отношение этих констант [см., например, уравнение (VII, 3)] равно

$$\frac{(T^0)^2_{n-C_6H_4(CH_3)_2} (\Delta H_{пл.})_{n-C_6H_4(CH_3)_2}}{(T^0)^2_{m-C_6H_4(CH_3)_2} (\Delta H_{пл.})_{m-C_6H_4(CH_3)_2}} \quad \text{или} \quad \frac{42}{38} = \frac{286,3^2 \cdot (\Delta H_{пл.})_{m-C_6H_4(CH_3)_2}}{(\Delta H_{пл.}) \cdot 225,3^2},$$

откуда

$$\frac{(\Delta H_{пл.})_{n-C_6H_4(CH_3)_2}}{(\Delta H_{пл.})_{m-C_6H_4(CH_3)_2}} = \frac{286,3^2 \cdot 38}{225,3^2 \cdot 42} \approx 1,461,$$

т. е.

$$(\Delta H_{пл.})_{n-C_6H_4(CH_3)_2} > (\Delta H_{пл.})_{m-C_6H_4(CH_3)_2}.$$

По экспериментальным данным

$$\frac{(\Delta H_{пл.})_{n-C_6H_4(CH_3)_2}}{(\Delta H_{пл.})_{m-C_6H_4(CH_3)_2}} = \frac{4045}{2765} = 1,46.$$

6. На основании приведенных ниже температур и теплот плавления ксилолов [ФХК, 1, 149] найти координаты тройной эвтектической точки.

Результаты расчета сопоставить с опытными данными:  $t_{эвт.} = -64$ ;  $(N_{n-C_6H_4(CH_3)_2})_{эвт.} = 0,095$  и  $N_{m-C_6H_4(CH_3)_2} = 0,624$  [В. М. Гравченко, Сборник работ по физической химии, 345 (1947)].

| Вещество . . .           | <i>o</i> -ксилол | <i>m</i> -ксилол | <i>n</i> -ксилол |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
| $T_{пл.}$ . . . .        | 247,9            | 225,3            | 286,3            |
| $\Delta H_{пл.}$ . . . . | 3330             | 2765             | 4045             |

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 1) и приведенными данными составляем уравнения для эвтектических точек трех бинарных смесей:

$$\lg N_{o-C_6H_4(CH_3)_2} = 2,936 - \frac{727,9}{T};$$

$$\lg N_{m-C_6H_4(CH_3)_2} = 2,683 - \frac{604,4}{T}$$

и

$$\lg N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 3,088 - \frac{884,2}{T},$$

где  $T$  — температура кристаллизации из растворов, насыщенных соответствующим компонентом.

Величину  $T_{эвт.}$  определяем следующим путем: задаемся значениями  $T$  меньше ( $T_{пл.}$ )  $n-C_6H_4(CH_3)_2$  и, подставляя их в найденные уравнения, вычисляем молярные доли всех компонентов. Получив при разных  $T$  значения  $\Sigma N_i$ , интерполяцией находим ту температуру, при которой  $\Sigma N_i = 1$ . Это будет искомая величина. Таким образом найдем:

$$t_{эвт.} = -63,8 \text{ и } N_{o-C_6H_4(CH_3)_2} = 0,292;$$

$$N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 0,632 \text{ и } N_{m-C_6H_4(CH_3)_2} = 0,074,$$

что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

7. Теплоты растворения фенола в бензоле и в пиридине соответственно равны 2530 и  $-630 \text{ кал/моль}$  [В. Тимофеев, О теплоте образования неводных растворов, стр. 199, 201]. О чем свидетельствуют эти результаты, если теплота плавления фенола равна  $2730 \text{ кал/моль}$ ?

Решение. Из этих данных следует, что фенол в бензоле диссоциирует, а с пиридином вступает в химическое взаимодействие.

#### 8. Чем объяснить:

1) трудность точного определения температуры плавления металлов;

2) то обстоятельство, что глицерин и уксусная кислота, для которых  $t_{пл.}$  равны соответственно 19 и  $16,7^\circ \text{C}$ , при хранении в помещении, в котором температура несколько ниже указанных, находятся в жидком состоянии, хотя переохлаждение исключено?

Решение. 1) Эта трудность объясняется тем, что криоскопическая постоянная для металлов очень велика; так, например,  $k_{РБ} = 130$ . Поэтому даже незначительное содержание примесей заметно понижает температуру отвердевания. На этом основана идея получения легкоплавких сплавов и подбора шихты для доменного процесса.

2) Так как уксусная кислота и глицерин, будучи веществами гигроскопичными, всегда содержат небольшое количество воды, то их температура плавления оказывается ниже теоретической [см. уравнение (VII, 2)]; поэтому при комнатной температуре они обычно находятся в жидком состоянии.

9. Для раствора, содержащего 2,2048 г водистого алюминия и 30,98 г бромистого алюминия, понижение температуры отвердевания оказалось равным  $4,37^\circ$  [В. А. Избеков, ЖРФХО, 45, 1792 (1913)].

Определить концентрацию раствора четырехбромистого углерода в бромистом алюминии, если для него  $T - T^0 = 5,07$ .

Результат расчета сопоставить с опытными величинами ( $g_2 = 1,976$  г и  $g_1 = 29,56$  г).

Решение. Расчет производим по уравнению (VII, 2), которое в соответствии с уравнением (VII, 4) примет вид

$$\Delta T = k \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{1000}}.$$

Для раствора водистого алюминия в бромистом алюминии

$$4,37 = k \cdot \frac{\frac{2,2048}{407,7}}{\frac{30,98}{1000}},$$

откуда

$$k = 25,0.$$

В соответствии с найденным значением  $k$  для растворов четырехбромистого углерода в бромистом алюминии

$$5,07 = 25,0 \cdot \frac{\frac{g_2}{331,67}}{\frac{g_1}{1000}},$$

откуда

$$\frac{g_2}{g_1} = 0,06726,$$

что отличается от экспериментальной величины

$$\frac{1,976}{29,56} = 0,06685$$

на 0,6%.

10. Можно ли считать, что раствор мочевины в воде вплоть до  $t_{\text{звт.}} = -11,5$  ( $N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 0,125$ ) обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора, если по данным А. С. Ветрова [ЖОХ, 7, 1093 (1937)] температуры отвердевания растворов равны:

|                                          |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot 100$ | 0,9  | 1,8  | 2,9  | 3,9  | 5,0  | 6,2  |
| $t$                                      | -0,7 | -1,7 | -2,9 | -3,8 | -4,9 | -6,0 |
| $N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \cdot 100$ | 7,3  | 8,7  | 10,0 |      |      |      |
| $t$                                      | -7,1 | -8,3 | -9,9 |      |      |      |

Решение. Ввиду того что в данном случае понижение температуры пропорционально (в пределах ошибок опыта) концентра-

ции ( $\text{const} \approx 96$ ), можно предположить, что раствор мочевины в воде в указанном интервале концентраций обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Проверим это предположение, для чего пересчитаем  $\text{const}$  к концентрации, выраженной в молях на 1000 г растворителя. Для  $N_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 0,125$  получим

$$0,125 = \frac{\frac{g_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{60,1}}{\frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{18,0} + \frac{g_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{60,1}}.$$

При  $g_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  г  $g_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 477$  г.

Следовательно, в соответствии с уравнениями (VII, 2) и (VII, 4)

$$9,6 \cdot 0,125 = k \cdot \frac{\frac{477}{60,5}}{\frac{1000}{1000}},$$

откуда

$$k = 1,51,$$

что отличается от величины

$$k = \frac{1,987 \cdot 273,2^2 \cdot 18}{1000 \cdot 1440} = 1,85,$$

найденной по уравнению (VII, 3), на 0,34°.

### Задачи

1. 1) Найти уравнение для расчета растворимости вещества в бромистом алюминии, считая раствор идеальным; 2) вычислить концентрацию насыщенного раствора при  $t = 80$ , если  $(t_{\text{пл.}})_{\text{AlBr}_3} = 98$  и  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{AlBr}_3} = 2700$  [ТК].

Результаты расчета сравнить с экспериментальными значениями составов насыщенных растворов различных органических соединений в  $\text{AlBr}_3$  при  $t = 80$  [Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО, 41, 1053 (1909)]:

|                                   |                                   |                                              |                                              |                                              |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Вещество . . .                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$ | $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$ | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$ |
| $N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$ . . | 80,1                              | 82,6                                         | 80,9                                         | 82,9                                         |

|                                   |                                                |                                                |                                                |
|-----------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Вещество . . .                    | $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$ | $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$ | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$ |
| $N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$ . . | 81,7                                           | 84,8                                           | 82,9                                           |

|                                   |                                              |                                              |                                              |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Вещество . . .                    | $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$ | $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$ | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$ |
| $N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$ . . | 78,2                                         | 79,7                                         | 83,1                                         |

|                                   |                        |                                   |                                         |
|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| Вещество . . .                    | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ |
| $N_{\text{AlBr}_3} \cdot 100$ . . | 75,8                   | 78,5                              | 78,3                                    |

Какие выводы можно сделать из найденных результатов?



2. По данным, полученным А. Д. Богоявленским [Труды Военно-химического комитета, 1918: 101 · 10], точки плавления *o*-динитробензола и *m*-динитробензола соответственно равны 116,5 и 89,9° С. Координаты эвтектической точки таковы:  $t = 61$  и  $N_{m-C_6H_4(NO_2)_2} = 0,65$ .

Определить теплоты плавления обоих компонентов и сравнить с экспериментальными величинами ( $\Delta H_{пл.}$ ) $_{o-C_6H_4(NO_2)_2} = 5424 \pm 160$  и ( $\Delta H_{пл.}$ ) $_{m-C_6H_4(NO_2)_2} = 4154$  [ТЭС, 7].

3. С. И. Скляренко и Н. Э. Краузе, исследовав диаграмму плавкости системы пиррофосфорнокислый натрий — хлористый натрий, получили следующие температуры вдоль кривой кристаллизации хлористого натрия [ЖФХ, 10, 449 (1937)]:

|                      |     |     |
|----------------------|-----|-----|
| $N_{NaCl} \cdot 100$ | 95  | 90  |
| $t$                  | 784 | 767 |

Определить ( $T_{пл.}$ ) $_{NaCl}$  и ( $\Delta H_{пл.}$ ) $_{NaCl}$  и сопоставить с экспериментальными величинами, соответственно равными 1073° К и 7220 кал/моль [ТК].

4. Растворимость 100%-ного сернистого ангидрида в соляровом масле при  $t = 10$  равна 40,6 г/л, а при  $t = 20$  равна 23,4 г/л [А. В. Авдеева и Н. П. Петелина, ЖХП, № 2, 19 (1947)].

Определить молярную теплоту растворения и сравнить ее с теплотой растворения в воде, равной 8560 кал (на 2000 мл воды) [ТК].

5. По данным Н. М. Жаворонкова [Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 6, 31 (1940)], растворимость окиси углерода в медно-аммиачных растворах закиси меди при нагревании от  $t_1 = 0$  до  $t_2 = 70$  упала в одном из растворов в 69,53 раза.

Определить относительное понижение растворимости при нагревании от  $t_1 = 0$  до  $t_2 = 30$  и сравнить с опытной величиной, равной примерно 10,9.

6. Взаимная растворимость хлорацетофенона и ацетофенона выражается следующими данными [В. А. Киреев, С. И. Каплан и К. И. Васнева, ЖФХ, 5, 739 (1934)]:

|                 |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Весовой % хлор- | 100  | 90   | 80,9 | 70   | 60   | 50   |
| ацетофенона     |      |      |      |      |      |      |
| $t$             | 53,5 | 48,0 | 42,6 | 35,6 | 29   | 20,5 |
| Весовой % хлор- | 41,5 | 30   | 20   | 10   | 0,0  |      |
| ацетофенона     |      |      |      |      |      |      |
| $t$             | 13,1 | 5,9  | 11   | 15,9 | 20,5 |      |

На основании этих данных построить диаграмму растворимости и по ней определить:

1) Состав эвтектической смеси и температуру кристаллизации эвтектики.

2) Что произойдет с кристалликом хлорацетофенона, если его бросить при  $t = 15$  в раствор, содержащий 75% ацетофенона?

3) Состав и количество фаз, если 1 кг расплава, содержащего 20% ацетофенона, охладить до  $t = 35$  (переохлаждение исключено).

4) Сколько ацетофенона надо прибавить к 1 кг хлорацетофенона для того, чтобы температура плавления последнего понизилась до  $40^\circ$ ?

5) При какой температуре начнет плавиться смесь, состоящая из: а) 20 %; б) 67% (эвтектическая смесь) и в) 90% ацетофенона?

6) Что произойдет со смесями, указанными в пункте 5, при нагревании их до  $10^\circ \text{C}$ ?

7) При какой температуре закончится плавление смесей составов, указанных в пункте 5?

8) Сколько ацетофенона надо прибавить к 1 кг хлорацетофенона для того, чтобы при  $t = 30$  в системе: а) было 50% жидкой фазы и б) она полностью расплавилась?

9) Сколько надо добавить ацетофенона к 1 кг смеси, содержащей 80% хлорацетофенона для того, чтобы она полностью расплавилась при  $t \approx 4$ ?

10) Сколько ацетофенона можно растворить в 100 кг раствора, насыщенного ацетофеноном при  $t = 10$ , если последний нагреть до  $t = 15$ ?

11)  $(\Delta H_{\text{пл}})_1$  ацетофенона и  $(\Delta H_{\text{пл}})_2$  хлорацетофенона.

7. С помощью уравнения (VII, 1) обсудить относительную растворимость двух веществ в зависимости от соотношения между их температурами плавления и теплотами плавления.

8. В приведенной ниже таблице помещены некоторые данные, найденные при исследовании кристаллизации в системе фенол — сероуглерод [В. М. Кравченко, Сборник работ по физической химии, 368 (1947)]:

|                                              |         |        |         |         |         |         |
|----------------------------------------------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|
| $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ . . . . .           | 35,33   | 35,85  | 36,08   | 36,81   | 37,54   | 38,50   |
| $-\lg N_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ . . | 0,44129 | 0,5986 | 0,68613 | 0,88941 | 1,06148 | 1,37059 |

Можно ли считать эту систему идеальной, если  $(T_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 313,1$  и  $(\Delta H_{\text{пл}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 2730$ ? Расчет произвести графически.

9. 1) Показать, что если учесть зависимость теплоты плавления от температуры и допустить, что

$$\frac{\partial \Delta H_{\text{пл}}}{\partial T} = C^{\text{ж}} - C^{\text{т}} = \Delta C = \text{const},$$

где  $C^{\text{ж}}$  и  $C^{\text{т}}$  взяты вблизи точки плавления, то уравнение (VII, 1) примет вид

$$\lg N = \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_{T^0}}{4,575} \left( \frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C}{4,575} \frac{T^0 - T}{T} - \frac{\Delta C}{1,987} \lg \frac{T^0}{T}.$$

2) С помощью найденного уравнения определить концентрацию насыщенного раствора при  $t = -35$ , если  $\Delta C_p \approx 3,5$  [ФХК, 1]. Необходимые для расчета данные заимствовать из условия примера 4.

Результат вычисления сравнить с опытной величиной и с результатом расчета по уравнению (VII, 1).

10. На основании результатов решения примера 9 вычислить теплоту плавления бромистого алюминия и сравнить ее с экспериментальной величиной  $\Delta H_{пл.} = 2760$  [ТК], если  $(t_{пл.})_{AlBr_3} = 97,5$  [С].

11. В. А. Унковская [ЖРФХО, 45, 1099 (1913)] нашла, что при растворении 2,6152 г эфира этиленгликоля в 100 г воды температура замерзания понижается на  $0,5535^\circ$ . Определить молекулярный вес эфира, если  $(\Delta H_{пл.})_{H_2O} = 1440$ .

12. Я. Ф. Меженный и Е. А. Мартыненко [ЖОХ, 18, 2042 (1948)] установили, что понижение температуры затвердевания раствора, содержащего 0,6298 г серного ангидрида в 9,7430 г диоксиана, равно  $1,93^\circ$ .

О чем свидетельствует полученный результат, если криоскопическая постоянная  $k_{C_{H_2O}} = 4,83$ ?

13. При определении температуры кипения водных растворов тростникового сахара были получены следующие результаты:

|                        |        |        |        |
|------------------------|--------|--------|--------|
| Весовой % сахара . . . | 0,998  | 2,081  | 4,302  |
| $\Delta T$ . . . . .   | 0,0576 | 0,1182 | 0,2462 |

Какова погрешность этих экспериментальных данных, если считать, что раствор сахара указанных концентраций подчиняется законам бесконечно-разбавленных растворов?

14. Н. Н. Нагорнов, изучая плавление циклогексанола, получил следующие данные [Труды Ленинградского индустриального института, № 7, раздел физ.-мат. наук, вып. 4, 42 (1937)]:

|                    |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t$ . . . . .      | 23,72  | 25,10  | 26,13  | 27,16  | 29,22  |
| $P$ . . . . .      | 0,9869 | 27,03  | 48,23  | 70,40  | 96,58  |
| $V^ж$ , мл/г . . . | 1,0487 | 1,0572 | 1,0571 | 1,573  | 1,568  |
| $V^т$ , мл/г . . . | 1,0335 | 1,0399 | 1,0394 | 1,0379 | 1,0360 |

1) Какова была бы температура отвердевания циклогексанолевого раствора, в котором  $c = 0,01$ , если бы опыт проводился под давлением  $P = 60$ , а раствор можно было бы считать идеальным?

2) Увеличилась ли бы точность результатов, если опыт проводить при атмосферном давлении?

15. 1) Найти выражение для расчета зависимости точки отвердевания от концентрации  $\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{\text{равн.}}$  для кристаллизации вещества из идеального раствора.

2) Для какого растворителя кривая кристаллизации будет круче — для толуола или гексана, если  $(t_{\text{н. т. к.}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} \approx (t_{\text{н. т. к.}})_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$ ,  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 1560$ , а  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 2950$  [ФХК, I]. Считать, что раствор идеален.

16. Показать, что растворимость газа с повышением температуры уменьшается, причем быстрее в хорошем растворителе, чем в плохом (раствор считать идеальным).

## 2. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Зависимость растворимости от давления при данной температуре выражается уравнением

$$\ln \frac{N''}{N'} = \frac{V^0 - V}{RT} (P'' - P'), \quad (\text{VII, 5})$$

которое строго только при условии, что раствор является идеальным, а молярные объемы чистого растворенного вещества  $V^0$  и растворенного вещества в состоянии чистой переохлажденной жидкости  $V$  в интервале давлений  $P' - P''$  постоянны.

Растворимость в идеальном растворе может быть найдена также по *закоу Рауля* (см. главу VIII)

$$N = \frac{P}{P^0}, \quad (\text{VII, 6})$$

в котором для растворов твердых веществ  $P$  представляет давление пара чистого твердого вещества, находящегося в равновесии с раствором, а  $P^0$  — давление его пара в состоянии чистой переохлажденной жидкости. В случае же растворения газа  $P^0$  равно давлению насыщенного пара сжиженного газа. Если расчет растворимости производится при температуре большей, чем критическая температура растворенного вещества, то величина  $P^0$  может быть приближенно вычислена путем экстраполяции по уравнению (V, 3) или по графику, отвечающему этому уравнению.

Если давление велико, то его в уравнении (VII, 6) следует заменить летучестью, причем для получения более точных результатов летучесть чистого компонента надо брать при давлении, равном общему давлению над раствором.

Связь между растворимостью мало растворимого газа и его давлением выражается *законом Генри* (см. главу VIII), который при низких давлениях (идеальный газ) имеет вид

$$N_2^* = \frac{P_2}{K}, \quad (\text{VII, 7})$$

где  $K$  — константа Генри.

В реальном растворе концентрация вещества, находящегося в достаточно большом избытке, может быть вычислена по уравнению (VII, 6), а концентрация вещества, находящегося в очень небольшом количестве, — по уравнению (VII, 7).

В случае смеси газов растворимость каждого газа подсчитывается по уравнению (VII, 7), т. е. растворимость компонента смеси пропорциональна его парциальному давлению.

Если давление велико, то в уравнении (VII, 7) давление надо заменить летучестью, а в случае газовой смеси пользоваться летучестью компонента смеси (см. главу IV, стр. 106).

Для расчета растворимости малорастворимого газа, находящегося под большим давлением, служит уравнение И. Р. Кричевского-Я. С. Казарновского

$$\ln \frac{f_2^r}{N_2^x} = \ln K + \frac{\bar{V}_2^* (P - P_1^0)}{RT}, \quad (\text{VII, 8})$$

где  $f_2^r$  — летучесть растворенного газа при давлении, равном общему давлению  $P$ ;

$\bar{V}_2^*$  — кажущийся парциальный молярный объем растворенного газа при бесконечном разбавлении (он принимается независимым от давления);

$P_1^0$  — давление пара чистого растворителя;

$K$  — константа Генри.

Если можно пренебречь взаимодействием растворенных газов, то результат будет тем точнее, чем ближе  $N_2^r$  к единице.  $f_2^r$  вычисляют обычно по правилу летучести (IV, 19). Если растворяется чистый газ и давление пара растворителя невелико, то величиной  $P_1^0$  можно пренебречь и считать  $f_2^r$  — летучестью чистого газа.

### Примеры

1. Найти растворимость нафталина в бензоле при  $t=50$  и  $P=400$ , если молярный объем твердого нафталина равен 112 [ТЭС, 1, 286], а молярный объем жидкого переохлажденного нафталина равен 128 мл. Раствор нафталина в бензоле считать идеальным, а объемы независимыми от давления. Теплоту плавления нафталина принять равной 4560 кал/моль [ТЭС, 7, 325], а  $t_{\text{пл}} = 80$ .

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 5)

$$\lg \frac{N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}''}{N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}'} = \frac{112-128}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 323,2} (400 - 1).$$

Величину  $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}'$  определяем по уравнению (VII, 1):

$$\lg N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}' = \frac{4560 (323,2 - 353,2)}{4,575 \cdot 323,2 \cdot 353,2} = -0,26194 = 1,7381$$

и

$$N'_{C_{10}H_8} = 0,547.$$

Поэтому

$$\lg N''_{C_{10}H_8} = (-0,26194) + \frac{(-16) \cdot 399}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 323,2} = -0,3665 = \bar{1},6335$$

и

$$N''_{C_{10}H_8} = 0,430.$$

2. По данным В. А. Киреева и М. А. Романчука [ЖОХ, 6, 81 (1936)], растворимость метана в ксилоле при  $t = -20$  и  $P = 50$  мм равна 0,05 объемов (приведенных к нормальным условиям) на 1 объем растворителя.

Определить растворимость (в тех же единицах) при  $t = -20$  и  $P = 700$  мм и сравнить результат расчета с опытной величиной  $N^r_{CH_4} = 0,68$ .

Решение. В соответствии с уравнением (VII, 6)

$$\frac{(N^r_{CH_4})_{P_{CH_4}}}{(N^r_{CH_4})_{P_{CH_4}}} = \frac{P'_{CH_4}}{P_{CH_4}}.$$

Так как в расчет входит отношение концентраций, то

$$\frac{(N'_{CH_4})_{P_{CH_4}}}{0,05} = \frac{700}{50},$$

откуда

$$N^r_{CH_4} = 0,70,$$

что отличается от опытной величины на 2,9%.

3. Показать, что растворимость газа в идеальном растворе, отнесенная к объему раствора, будет при данном давлении обратно пропорциональна молярному объему растворителя.

Решение. Так как из уравнения (VII, 6) следует, что при данном давлении во всех идеальных растворах  $N^r_2$  будет одинаковой, то растворимость, отнесенная к единице объема раствора, будет тем больше, чем меньше молярный объем растворителя.

4. Найти растворимость азота в этиловом спирте при  $t = 25$  и  $P = 1$  и сравнить с опытной величиной, равной  $0,1312$  мм<sup>3</sup>/мм<sup>3</sup> спирта\*. Для расчета воспользоваться следующими значениями давления насыщенного пара азота [С, 63]:

$$P_{t=-157,6} = 20 \quad \text{и} \quad P_{t=-148,3} = 30.$$

Плотность спирта принять равной  $0,789$  г/мл [ТЭС, 1, 224].

\* мм<sup>3</sup> — нормальный объем, выраженный в куб. метрах.

Решение. Значение  $P_{t=25}$  определяем экстраполяцией по уравнению (V, 3а):

$$\lg \frac{30}{20} \approx \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{4,575} \left[ \frac{(-148,3) - (-157,6)}{115,6 \cdot 124,9} \right],$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пар.}} = \frac{4,575 \cdot 115,6 \cdot 124,9 \cdot 0,17609}{9,3} = 1250.$$

Поэтому

$$\lg \frac{P_{t=25}}{30} \approx \frac{1250}{4,575} \left[ \frac{298,2 - 124,9}{298,2 \cdot 124,9} \right],$$

откуда

$$\lg P_{t=25} = 1,477 + 1,271 = 2,748; P_{t=25} = 560.$$

Наконец, в соответствии с уравнением (VII, 6)

$$N_{N_2} = \frac{1}{560} \approx 0,00179$$

вместо опытного значения

$$N_{N_2} = \frac{\frac{0,1312}{22,4}}{\frac{0,1312}{22,4} + \frac{1000 \cdot 0,789}{46,07}} = \frac{0,00585}{0,00585 + 17,13} = 0,00034.$$

5. Определить растворимость этана в идеальном растворе при  $P=1$  и  $t=35$ , если для температурной зависимости давления насыщенного пара этана можно воспользоваться уравнением

$$\lg P = 4,67281 - \frac{1030,628}{312,233 + t},$$

предложенным М. Д. Тиличевым [ФХК, 2, 110].

Результат расчета сопоставить со следующими экспериментальными данными [ТЭС, 5, 428]:

|                                                             |            |                 |             |
|-------------------------------------------------------------|------------|-----------------|-------------|
| Растворитель . . .                                          | $C_2H_5OH$ | $CH_3COOC_2H_5$ | $C_7H_{16}$ |
| $\frac{\text{Нормальный объем}}{\text{Объем растворителя}}$ | 1,8968     | 2,6902          | 3,8498      |

Плотности указанных растворителей можно принять соответственно равными 0,789; 0,899; 0,684 г/мл [ТЭС, 1, 224, 233, 265].

Решение. По уравнению  $P = \varphi(t)$  определяем  $P_{308}$ :

$$\lg P_{308} = 4,67281 - \frac{1030,628}{312,233 + 35} = 1,705 \text{ и } P_{308} = 50,7.$$

Вследствие близости свойств этана и растворителей, указанных в условии примера, расчет производим по уравнению (VII,6):

$$N_{C_2H_6} = \frac{1}{50,7} \approx 0,0197.$$

По приведенным экспериментальным данным растворимость имеет значение:

в бензоле

$$N_{C_2H_6} \approx \frac{\frac{1,8968}{22,4}}{\frac{1,8968}{22,4} + \frac{1000 \cdot 0,789}{46,07}} = 0,00491;$$

в гексане

$$N_{C_2H_6} = \frac{\frac{2,6902}{22,4}}{\frac{2,6902}{22,4} + \frac{1000 \cdot 0,899}{88,14}} = 0,0116;$$

в гептане

$$N_{C_2H_6} = \frac{\frac{3,8498}{22,4}}{\frac{3,8498}{22,4} + \frac{1000 \cdot 0,684}{100,2}} = 0,0245.$$

Из результатов расчета следует, что растворы этана в гептане можно в первом приближении считать идеальными; расхождению между экспериментальными и вычисленными значениями лежат за пределами точности тех и других, так как экстраполяция за пределы  $t_{кр.}$  была очень небольшой, а учет неидеальности паров этана при  $P = 50,7$  не дал бы значительного улучшения результатов\*.

Меньшая растворимость в бензоле и гексане указывает на положительное отклонение от закона Рауля.

6. 100 мм<sup>3</sup> газовой смеси, состоящей из 28% углекислоты, 0,2% сероводорода, 4% окиси углерода, 50,8% водорода и 17,0% азота, подается в скруббер для отмывки от углекислоты. Вода, поступающая в скруббер, имеет  $t = 15$ ; промывка ведется при  $P = 20$ .

Определить теоретический расход воды, количество и состав очищенного газа, если после промывки должно остаться 0,6% углекислоты. Растворимость компонентов газовой смеси, выраженная в объеме газа, приведенном к  $t = 0$  и  $P = 760$  мм, на 1 объем воды при данной температуре в том случае, если парциальное давление данного компонента равно 760 мм, равна

|                   |                 |                  |         |                |                |
|-------------------|-----------------|------------------|---------|----------------|----------------|
| Газ . . . . .     | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | CO      | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| Растворимость . . | 1,019           | 2,913            | 0,02543 | 0,01883        | 0,01682        |

\* По рис. 31 при  $P = 50,7$  ( $\pi = 1,05$ ) и  $T = 308$  ( $\tau = 1,01$ )  $\gamma \approx 0,65$ , т. е. летучесть отличается от давления на 35%.



Решение. Количество углекислоты, подлежащее извлечению, определяется из уравнения

$$\frac{28,0 - x}{100 - x} \cdot 100 = 0,6,$$

откуда

$$x = 27,57 \text{ н.м}^3.$$

Парциальное давление углекислоты имеет значение

$$0,28 \cdot 20 = 5,6 \text{ ат.м.},$$

и растворимость ее равна

$$5,6 \cdot 1,019 = 5,706 \text{ н.м}^3/\text{м}^3 \text{ Н}_2\text{О}.$$

Поэтому расход воды составит

$$\frac{27,57}{5,706} = 4,83 \text{ м}^3.$$

В действительности расход воды будет больше, так как насыщение не достигается (вследствие небольшой скорости растворения, несовершенства противотока в скруббере и т. д.).

В  $4,83 \text{ м}^3$  воды может раствориться:

$$\begin{aligned} & 27,57 \text{ м}^3 \text{ CO}_2 \\ 2,913 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,002 &= 0,56 \text{ „ } \text{H}_2\text{S} \\ 0,02543 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,040 &= 0,10 \text{ „ } \text{CO} \\ 0,01883 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,508 &= 0,92 \text{ „ } \text{H}_2 \\ 0,01682 \cdot 4,83 \cdot 20 \cdot 0,170 &= 0,28 \text{ „ } \text{N}_2 \end{aligned}$$

---


$$\text{Всего} = 29,43 \text{ м}^3$$

Следовательно, весь сероводород ( $0,20 \text{ м}^3$ ) растворится, и газ, покидающий скруббер, будет состоять из:

$$\begin{aligned} 28 - 27,57 &= 0,43 \text{ м}^3 \text{ CO}_2 \\ 4 - 0,10 &= 3,90 \text{ „ } \text{CO} \\ 50,8 - 0,92 &= 49,88 \text{ „ } \text{H}_2 \\ 17,0 - 0,28 &= 16,72 \text{ „ } \text{N}_2 \end{aligned}$$

---


$$\text{Всего} = 70,93 \text{ м}^3$$

или  $0,6\%$   $\text{CO}_2$ ;  $5,50\%$   $\text{CO}$ ;  $70,3\%$   $\text{H}_2$  и  $23,6\%$   $\text{N}_2$ .

7. Перечислить способы удаления газа из жидкости.

Решение. Из уравнения (VII, 1) следует, что можно использовать нагревание; образование реальных растворов для большинства газов также сопровождается выделением теплоты (вследствие относительно большой величины теплоты конденсации). В соответствии с уравнением (VII, 7) можно применить вакуум (откачива-

ние) и (или) пропускать инертный газ (на последнем принципе основано выделение газа на твердых пористых веществах, вносимых в раствор). Более эффективным является, конечно, сочетание нагрева с откачкой, что применяется, например, при плавке металла в вакууме.

8. Какое заключение о зависимости растворимости от давления и состава газа можно сделать по приведенным ниже данным, найденным И. Р. Кричевским, Н. М. Жаворонковым и В. А. Эпельбаум [ЖХП, 13, 975 (1936)] при изучении растворимости в воде чистой углекислоты и углекислоты из смесей ее с водородом ( $t = 0$ ; объем  $\text{CO}_2$  выражен в  $\text{н.м}^3$  на 1  $\text{м}^3$  воды):

| $P, \text{кг/см}^2$<br>$\% \text{CO}_2$ | 5    | 10    | 15   | 20   | 25   | 30   |
|-----------------------------------------|------|-------|------|------|------|------|
| 100                                     | 7,97 | 16,18 | 20,9 | 25,5 | 29,7 | 32,6 |
| 76,8                                    | 6,57 | 12,7  | 15,9 | 19,3 | —    | 24,5 |
| 49,0                                    | —    | —     | 3,93 | 7,59 | 12,9 | —    |
| 31,6                                    | 2,32 | 5,06  | 6,24 | 8,26 | —    | 10,8 |

Решение. Зависимость растворимости от давления не может быть выражена уравнением (VII, 7), так как растворимость увеличивается медленнее, чем растет давление. Кроме того, при одинаковом давлении растворимость чистой углекислоты и углекислоты из смесей различного состава неодинакова, т. е. закон Дальтона неприменим.

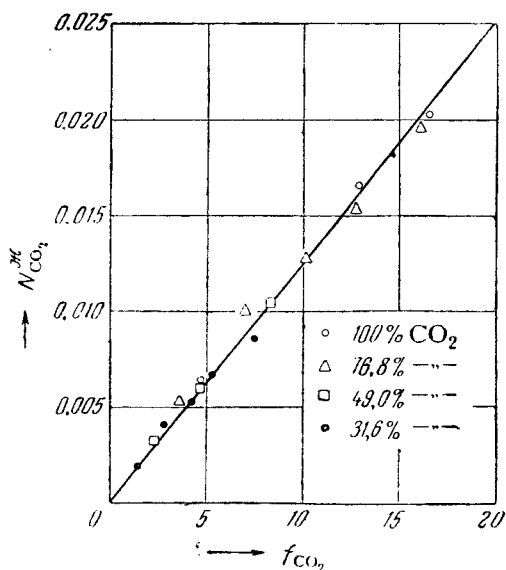


Рис. 41.

Если же при указанном давлении вычислить летучесть чистой углекислоты и углекислоты из смесей, — воспользовавшись для этого, например, уравнением (IV, 3) и правилом летучести (IV, 19), — то полученные результаты (см. рис. 41) позволяют сделать вывод, что вплоть до  $P = 30 \text{ кг/см}^2$  значения растворимости в пределах ошибок опыта ложатся на общую прямую; следовательно, при равных значениях  $f_{\text{CO}_2}^0$  и  $f_{\text{CO}_2}$  равны

значения растворимости в пределах ошибок опыта ложатся на общую прямую; следовательно, при равных значениях  $f_{\text{CO}_2}^0$  и  $f_{\text{CO}_2}$  равны

и растворимости. Совпадение растворимости из смеси с растворимостью чистого газа при одной и той же летучести является следствием того, что давление невелико, и в уравнении (VII, 8) можно отбросить второй член правой части.

9. Растворимость окиси углерода в метаноле выражается следующими данными [И. Р. Кричевский, Н. М. Жаворонков, Д. С. Циклис, ЖФХ, 9, 317 (1937)]:

при  $t = 0$

|                                                      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $P$ . . . . .                                        | 50   | 100  | 150  | 200  | 250  | 300  |
| $\frac{\text{мл CO}}{1 \text{ л CH}_3\text{OH}}$ . . | 15,9 | 28,5 | 38,9 | 48,2 | 55,8 | 62,1 |

при  $t = 140$

|                                                      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| $P$ . . . . .                                        | 86   | 90   | 145  | 291  |
| $\frac{\text{мл CO}}{1 \text{ л CH}_3\text{OH}}$ . . | 27,8 | 29,4 | 45,8 | 70,0 |

Найти уравнение зависимости растворимости окиси углерода в метаноле от давления, если при  $t = 90$   $P_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 2,5$  и при  $t = 140$

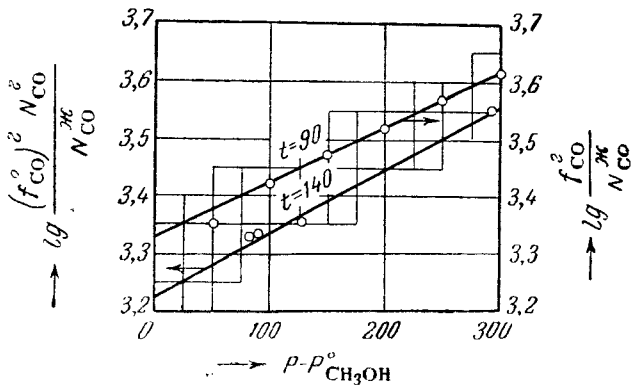


Рис. 42.

$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10,63$  [ТЭС, 5, 395]; при  $t = 140$  следует принять во внимание наличие метанола в газовой фазе. Содержание метанола в окиси углерода при  $t = 140$  выражается следующими данными:

|                                    |       |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ . . . . .                      | 86    | 90    | 145   | 291   |
| $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ . . . . | 0,113 | 0,107 | 0,075 | 0,037 |

Для расчета летучести окиси углерода воспользоваться графиком  $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$  (рис. 31). Принять  $t_{\text{кр.}} = -138,7$  и  $P_{\text{кр.}} = 34,6$  [Кар, 191].

Решение. Вычислив значения  $f_{\text{Co}}^r$  и нанеся на график против  $P$  величины  $\lg \frac{f_{\text{Co}}^r}{N_{\text{Co}}^{\text{ж}}}$  (для  $t=90$ ) и  $\lg \frac{(f_{\text{Co}}^0)^r \cdot N_{\text{Co}}^r}{N_{\text{Co}}^{\text{ж}}}$  (для  $t=140$ ), проводим прямые линии, из положения которых определяем для  $t=90$   $K=2090$  и  $\bar{V}_{\text{Co}}=66,3$ ; для  $t=140$   $K=1670$  и  $\bar{V}_{\text{Co}}=85,6$  (рис. 42).

Следовательно, уравнение (VII, 8) примет вид:

$$\text{для } t=90 \dots \lg \frac{f_{\text{Co}}^r}{N_{\text{Co}}^{\text{ж}}} = 3,320 + 0,000966P;$$

$$,, \quad t=140 \dots \frac{(f_{\text{Co}}^0)^r \cdot N_{\text{Co}}^r}{N_{\text{Co}}^{\text{ж}}} = 3,223 + 0,001096(P-10,6)$$

### Задачи

1. Зависимость растворимости маннита ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) от давления при  $t=25,00$  выражается следующими данными [ТЭС, 6]:

|                                                             |      |      |
|-------------------------------------------------------------|------|------|
| $P$ . . . . .                                               | 1    | 500  |
| $\frac{\text{г маннита}}{100 \text{ г раствора}}$ . . . . . | 5,59 | 5,31 |

Найти изменение объема, сопровождающее растворение 1 моля маннита в насыщенном растворе при  $t=25$ .

2. Найти растворимость ацетилен в идеальном растворе при  $t=0$  и  $P=1$ , если давление пара жидкого ацетилена при  $t=0$  равно 26,3 атм [ФХК, 2].

Результат расчета сопоставить с данными В. А. Киреева и М. А. Романчука [ЖОХ, 6, 78 (1936)], которые нашли, что при  $t=0$  и  $P=760$  мм в 1 объеме 97%-ного этилового спирта растворяется 8,5 объема ацетилена.

Плотность этилового спирта принять равной 0,789 г/мл [ТЭС, 1].

3. Давление пара чистого бензола при  $t=40$  равно 182,5, а дихлорэтана 155,0 мм. Можно ли смесь бензола с дихлорэтаном считать идеальным раствором, если изучение равновесия жидкость—пар в системе бензол—дихлорэтан [В. А. Киреев и А. А. Скворцова, ЖФХ, 6, 63 (1936)] дало следующие результаты:

|                                                      |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $N_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{ж}}$ . . . . .      | 0,13  | 0,56  | 0,745 | 0,93  |
| $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , мм . . . . .            | 21,9  | 101,0 | 135,0 | 167,2 |
| $P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}$ , мм . . . . . | 134,3 | 70,0  | 41,5  | 12,6  |

Расчет произвести путем сопоставления молярной доли одного из компонентов, вычисленной по парциальным давлениям бензола и дихлорэтана.

4. Показать, что в случае идеальных растворов газ с более высокой критической температурой (и нормальной температурой кипения) более растворим, чем газ с более низкой критической температурой.

5. Сколько граммов этилена можно растворить в 1 л бензола при  $t=20$ , если давление пара жидкого этилена при  $t_1=0$  равно  $P_1=40,3$ , а при  $t_2=-10$  равно  $P_2=32,0$  [ФХК, 2];  $\rho_{C_2H_4}=0,878$  [ТЭС]. Раствор этилена в бензоле считать идеальным.

6. 1) Найти идеальную растворимость азота при  $P=1$  и  $t=20$ , если  $t_{п.т.к.}=-195,8$  [С] и  $(\Delta H_{пар.})_{п.т.к.}=1333$  [ТК].

2) Результат расчета сопоставить с величиной коэффициента абсорбции азота\* гептаном, которая при  $P=1$  и  $t=20$  равна 0,254 [Б. Г. Еремина, Растворимость одноатомных газов и азота, Издательство ЛГУ, 1950, стр. 106]. Молярный объем гептана принять равным 146,4 мл [там же, стр. 12].

7. Как показал Д. А. Кузнецов [ЖХП, № 22, 3 (1941)], растворимость сернистого ангидрида в серной кислоте до  $P_{SO_2}=1$  подчиняется уравнению (VII, 7). При  $t=20$  и  $P_{SO_2}=1$  растворимость сернистого ангидрида в серной кислоте, содержащей 0—85%  $H_2SO_4$ , может быть выражена уравнением

$$y = 10,60 - 0,1085 \cdot x,$$

где  $y$  — растворимость (в граммах)  $SO_2$  на 100 г  $H_2SO_4$ ;

$x$  — процент  $H_2SO_4$  в серной кислоте.

1) Определить объем растворенного  $SO_2$  на 1 объем 65%-ной кислоты (уд. вес. = 1,56) и сравнить с экспериментальной величиной, равной 20,80.

2) Сколько граммов сернистого ангидрида растворится в 1 кг  $H_2SO_4$  указанной концентрации, если  $P_{SO_2}=200$  мм?

8. Пользуясь данными, приведенными в условии примера 6, и результатами его решения, найти количество и состав газов, остающихся в промывочной воде, если при регенерации раствора давление уменьшится до  $P=1$ .

9. Газовая смесь, идущая на синтез аммиака, после водной промывки подвергается обработке аммиачным раствором муравьино-кислой закиси меди (с целью извлечения из смеси окиси углерода), вслед за чем производится регенерация раствора.

Определить примерный расход раствора на 100 м<sup>3</sup> газа, если абсорбция СО протекает при  $t=0$  и  $P=120$ , а регенерация раствора — при  $P=1$  и  $t=75$  (в последних условиях  $P_{NH_3} + P_{H_2O} = 550$  мм).

Принять, что газ, поступающий на абсорбцию, имеет следующий состав: 70,3% водорода; 23,6% азота; 5,5% окиси углерода

\* Коэффициент абсорбции равен отношению объема газа, приведенного к нормальным условиям, к объему растворителя при данной температуре.

и 0,6% углекислоты (см. результат решения примера 6), а абсорбционная способность раствора заданного состава на основании работы Н. М. Жаворонкова и П. М. Рецникова [ЖХП, 8, 41 (1933)]

выражается данными, представленными на рис. 43.

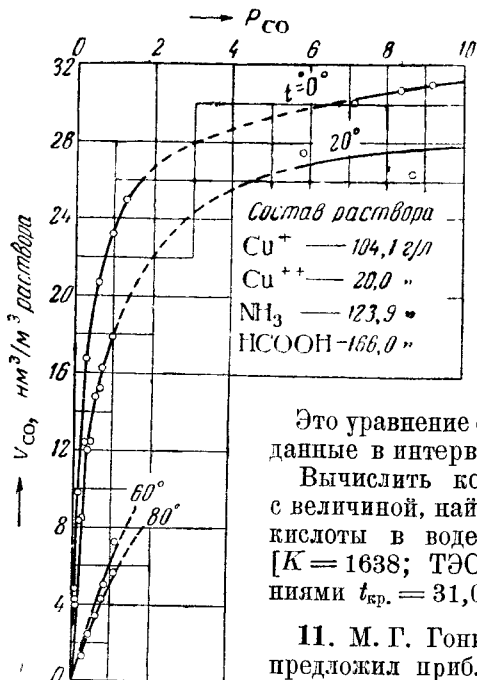


Рис. 43.

10. Я. Д. Зельвенский [ЖХП, 14, 1257 (1937)], изучив растворимость углекислоты в воде под давлением, предложил для  $t = 25$  эмпирическое уравнение

$$V = 0,755P - 0,0042P^2,$$

где  $V$  — число миллилитров углекислоты, приведенное к нормальным условиям, поглощенных 1 мл воды.

Это уравнение охватывает экспериментальные данные в интервале  $P = 10,95 - 62,9$ .

Вычислить константу Генри и сравнить ее с величиной, найденной по растворимости углекислоты в воде при атмосферном давлении [ $K = 1638$ ; ТЭС, 5]. Воспользоваться значениями  $t_{\text{кр.}} = 31,0$  и  $P_{\text{кр.}} = 73,0$  [Кар].

11. М. Г. Гоникберг [ЖФХ, 21, 745 (1947)] предложил приближенное уравнение для расчета кажущегося парциального молярного объема

$$\bar{V}_2^* = \bar{V}_2 - \frac{2\bar{V}_2^2}{KV_1} \left[ \left( \frac{\Delta U_2}{\bar{V}_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\Delta U_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2,$$

где  $\frac{\Delta U_1}{V_1}$  и  $\frac{\Delta U_2}{\bar{V}_2}$  — внутренние давления растворителя и растворенного вещества;

$K$  — константа Генри.

Рассчитать с помощью этого уравнения растворимость водорода в бензоле при  $t = 25$  и  $P = 300$  и сравнить результат с опытной величиной  $N_{\text{H}_2} = 0,0708$  [В. В. Ипатьев, М. И. Левина, ЖФХ, 6, 632 (1935)], если

$$\bar{V}_{\text{H}_2} = 36,3; \left( \frac{\Delta U}{\bar{V}} \right)_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} = 2,1; \left( \frac{\Delta U}{\bar{V}} \right)_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\frac{1}{2}} = 9,0 \text{ кал}^{\frac{1}{2}}/\text{мл}^{\frac{3}{2}};$$

$$K = 4 \cdot 10^3 \text{ и } \bar{V}_{\text{C}_6\text{H}_6} = 88,9.$$

### 3. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Для приближенного расчета ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей следует рекомендовать правило *прямой средней линии Г. Ф. Алексеева*: линия, проходящая через середины соединительных линий (коннод), связывающих составы сопряженных растворов, и через критическую точку растворения (точку Алексеева), является прямой (рис. 44). Это правило наиболее надежно

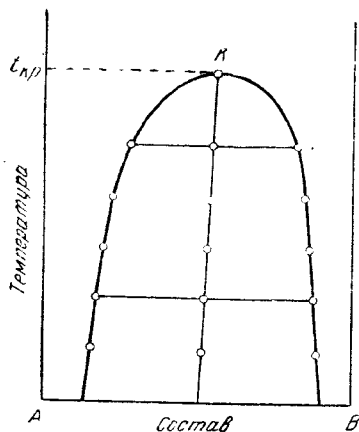


Рис. 44.

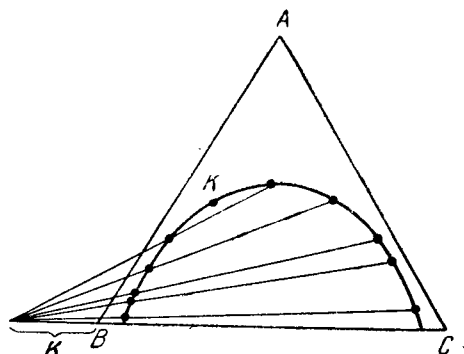


Рис. 45.

для жидкостей, взаимная растворимость которых возрастает с увеличением температуры; особенно удовлетворительные результаты получаются при выражении концентрации в весовых процентах. Правилем Алексеева можно воспользоваться также для ориентировочной оценки взаимной растворимости газов при сверхвысоких давлениях.

Ограниченная взаимная растворимость трех жидкостей может быть примерно определена с помощью *правила Д. Н. Тарасенкова*: продолжения соединительных линий, связывающих составы сопряженных растворов, пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении той стороны треугольной диаграммы, на которой отложена концентрация ограниченно растворимых жидкостей (рис. 45). Этому правилу отвечает уравнение

$$\frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} = k \quad \text{или} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1 - k}{c_2 - k}, \quad (\text{VII}, 9)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — концентрации сорастворимого компонента в двух фазах;

$c_1$  и  $c_2$  — концентрации одного из частично смешивающихся компонентов;

$k$  — абсцисса точки пересечения продолженных соединительных линий.

Для определения соотношения между двумя жидкими фазами служит правило рычага.

В предельном случае, когда две жидкости совершенно не смешиваются, распределение вещества между ними подсчитывается по уравнению Нернста-Шилова (закон распределения)

$$\frac{(c'')^n}{c'} = K, \quad (\text{VII}, 16)$$

где  $K$  — коэффициент распределения.

При отсутствии диссоциации или ассоциации веществ, т. е. если в обеих фазах образуются идеальные растворы, показатель  $n$  равен единице. Закон распределения может быть использован для расчетов экстракции.

### Примеры

1. Взаимная растворимость фенола и воды выражается следующими данными [ТЭС, 6, 13]:

|     |      |      |      |      |      |      |      |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| $t$ | 20   | 30   | 40   | 50   | 55   | 60   | 65   |
| $A$ | 8,2  | 8,75 | 9,6  | 11,8 | 13,8 | 16,8 | 23,9 |
| $B$ | 72,1 | 69,9 | 66,8 | 62,6 | 59,2 | 55,1 | 45,8 |

где  $A$  и  $B$  — весовые проценты фенола в насыщенных растворах, богатых водой и фенолом.

Построить график температура — состав и, пользуясь правилом Алексеева, определить состав в критической точке растворимости, если  $t_{кр.} \approx 67$  [В. Ф. Алексеев, ЖРФХО, 15, 195 (1885)].

Решение. Нанеся на график  $t-N$  (рис. 46) приведенные в условии данные, проводим прямую среднюю линию Алексеева ( $KL$ ) и находим, что при  $t_{кр.} = 67$  концентрация раствора равна примерно 35% фенола.

2. Изучив взаимную растворимость в системе спирт — бензол — вода при  $t = 20$ , Д. Н. Тарасенков и Е. П. Положенцева [ЖОХ, 2, 84 (1932)] получили следующие данные (в вес. %):

| № опыта | Верхняя фаза |        |      | Нижняя фаза |        |       |
|---------|--------------|--------|------|-------------|--------|-------|
|         | спирт        | бензол | вода | спирт       | бензол | вода  |
| 1       | 1,61         | 97,14  | 1,25 | 28,07       | 0,10   | 71,83 |
| 2       | 8,55         | 88,63  | 2,82 | 48,09       | 6,91   | 45,00 |
| 3       | 12,77        | 83,92  | 3,81 | 51,54       | 15,84  | 32,62 |
| 4       | 19,14        | 75,48  | 5,38 | 46,80       | 31,64  | 21,56 |
| 5       | 22,34        | 72,49  | 5,17 | 45,49       | 35,49  | 18,90 |
| 6       | 25,85        | 67,94  | 6,31 | 41,79       | 44,71  | 13,50 |



1) Построить график растворимости и проверить правило Тарасенкова.

2) Найти координаты критической точки растворения.

Решение. 1) Построив по приведенным в условии данным график (рис. 47), продолжаем соединительные линии до пересечения

оси бензол — вода.

Если отбросить точку пересечения первой соединительной линии, — так как вследствие небольшой точности определения очень малых концентраций бензола ошибка в опыте № 1 велика, — то остальные пересекутся примерно в одной точке (точка *o*).

2) Проведя из точки *o* касательную к пограничной кривой, находим координаты критической точки растворения *K*:

34%  $C_6H_5OH$ ,

57%  $C_6H_6$  и 9%  $H_2O$ .

3. Какие выводы можно сделать из приведенных ниже результатов исследования распределения аммиака между водой и дихлорэтаном [Н. В. Хахам, ЖОХ, 18, 1222 (1948)]?

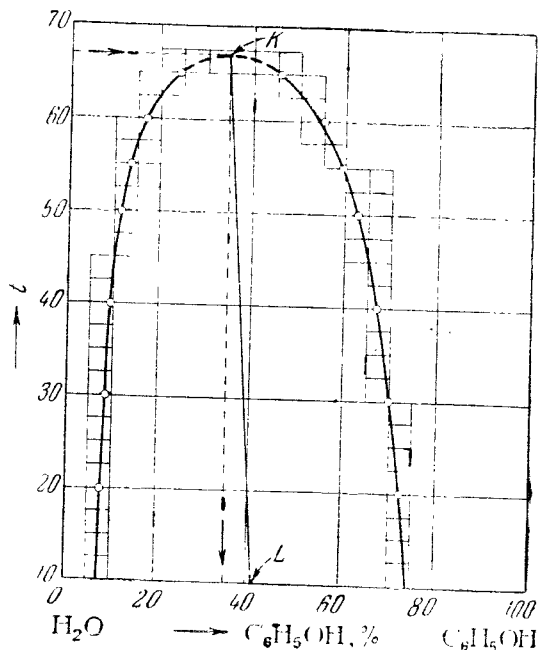


Рис. 46.

| Концентрация аммиака, моль/л |                                    |                        | Концентрация аммиака, моль/л |                                    |                        |
|------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| общая в воде<br>$c$          | свободного $NH_3$<br>в воде, $c_1$ | в дихлорэтане<br>$c_2$ | общая в воде<br>$c$          | свободного $NH_3$<br>в воде, $c_1$ | в дихлорэтане<br>$c_2$ |
| 0,08103                      | 0,0028                             | 0,00144                | 4,933                        | 0,2139                             | 0,116                  |
| 0,0916                       | 0,0031                             | 0,00164                | 9,278                        | 0,5120                             | 0,276                  |
| 0,552                        | 0,0195                             | 0,0102                 | 11,626                       | 0,7497                             | 0,411                  |
| 2,231                        | 0,0851                             | 0,0458                 | 12,449                       | 0,8534                             | 0,464                  |

Решение. Отношение  $\frac{c}{c_2}$  колеблется в пределах  $56,3 \div 26,8$ , т. е. отклонения от среднеарифметического значения 41,5 состав-

влияют  $\pm 35,8\%$ . Отношение же  $\frac{c}{c_1}$  практически постоянно, так как максимальное отклонение от средней величины 1,87 составляет  $3,7\%$ . Следовательно, в распределении участвует не весь аммиак, а только тот, который находится в виде  $\text{NH}_3$ .

Хорошее совпадение теории с опытом является результатом того, что в отношении свободного  $\text{NH}_3$  растворы являются слабыми; так, даже при  $c = 12,449$  моль/л концентрация свободного аммиака  $c_1 = 0,464$  моль/л.

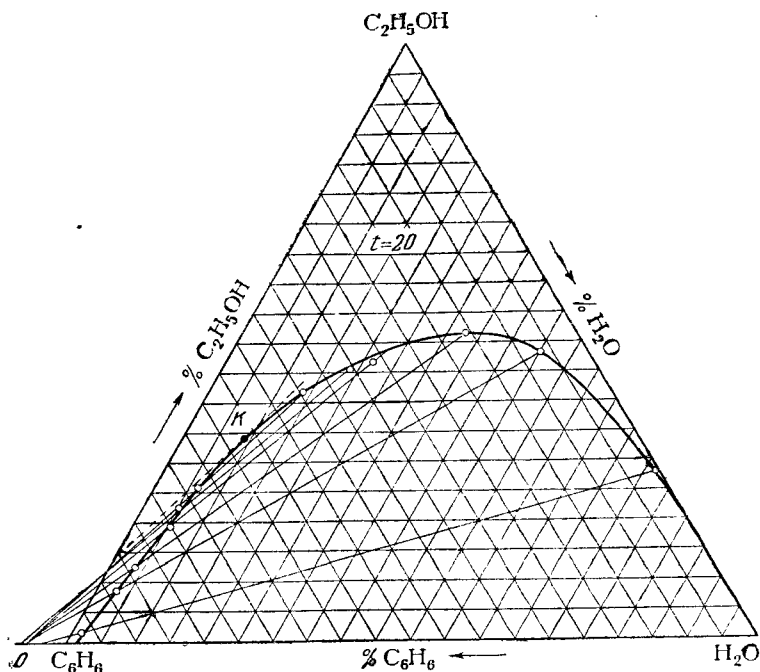


Рис. 47.

4. 1) Показать, что из уравнения (VII, 10), записанного для идеального раствора, следует, что после  $n$  экстрагирований в исходном растворе останется вещества

$$x_n = a \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^n,$$

где  $a$  — начальное количество вещества, подвергающегося экстракции;  
 $V_0$  — объем раствора, в котором находится экстрагированное вещество;

$V_e$  — употребляемый на каждую операцию объем вещества, с помощью которого производится экстрагирование;

$K$  — коэффициент распределения экстрагируемого вещества.

2) Какие выводы следуют из этого уравнения?

Решение. 1) Пусть после первого экстрагирования в исходном растворе останется  $x_1$  граммов растворенного вещества; тогда в соответствии с уравнением (VII, 10)

$$\frac{\frac{x_1}{V_0}}{\frac{a-x_1}{V_e}} = K \quad \text{или} \quad x_1 = a \frac{KV_0}{KV_0 + V_e};$$

после второго экстрагирования

$$\frac{\frac{x_2}{V_0}}{\frac{x_1-x_2}{V_e}} = K \quad \text{или} \quad x_2 = x_1 \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} = a \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^2.$$

Очевидно, для  $n$  экстрагирований получится искомое уравнение.

2) Из выведенного уравнения следует, что для достижения наибольшего извлечения необходимы: а) максимально возможная разница в растворимостях; б) возможно большее число операций (при заданном общем количестве экстрагента), причем эффективность последних порций быстро уменьшается; в) возможно большее отношение  $\frac{V_e}{V_0}$ . Полной экстракции добиться невозможно, так как при любом  $n (\neq \infty)$   $x_n \neq 0$ .

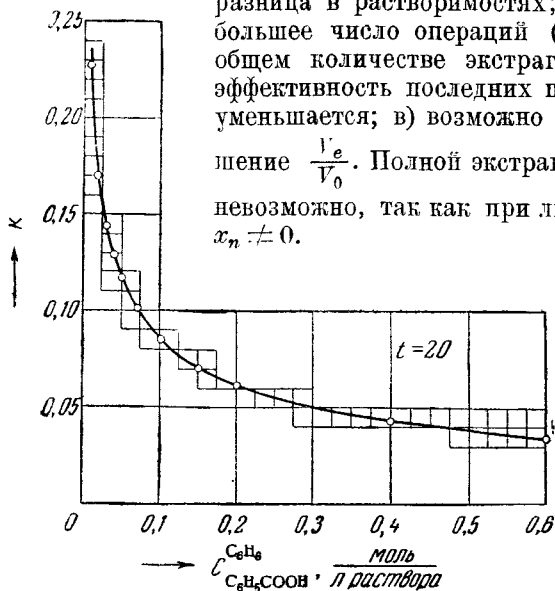


Рис. 48.

5. На рис. 48 изображена зависимость коэффициента распределения бензойной кислоты между водой и бензолом от концентрации ее в бензоле при  $t = 20$  [ТЭС, 6, 433].

Определить количество бензойной кислоты в водном и бензольном растворах, если 1 л водного раствора, содержащего 0,1 моля кислоты, смешивается с 1 л бензола.

Решение. Задачу решаем методом последовательного приближения. Обозначим через  $x'$  число молей бензойной кислоты, перешедшей в бензол; тогда

$$\frac{0,1 - x'}{x'} = K.$$

Приняв в первом приближении  $K = 0,1$ , получим

$$x' = 0,091.$$

Этой концентрации по рис. 48 отвечает значение

$$K = 0,089,$$

поэтому

$$\frac{0,1 - x''}{x''} = 0,089,$$

откуда

$$x'' = 0,0918.$$

По рис. 48 окончательно принимаем

$$K = 0,092;$$

тогда

$$\frac{0,1 - x'''}{x'''} = 0,092 \quad \text{и} \quad x''' = 0,0917.$$

Так как эта величина практически совпадает с концентрацией, для которой выбрано значение  $K$ , то полученное значение примем за окончательное.

Следовательно, в воде останется 0,0083 моля бензойной кислоты, а в бензол перейдет 0,0917 моля.

6. На основании данных, приведенных на рис. 48, вывести уравнение (VII, 10) и показать, что бензойная кислота в бензоле ассоциирована. Принять, что в воде бензойная кислота имеет нормальный молекулярный вес.

Решение. Так как в соответствии с уравнением (VII, 10)

$$n \lg c'' = \lg K + \lg c',$$

то вычисляем величины  $\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{C}_6\text{H}_5}$  и  $\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot \cdot \cdot -2,000 \quad -1,699 \quad -1,523 \quad -1,398 \quad -1,300 \quad -1,155$$

$$\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \cdot \cdot -2,642 \quad -2,469 \quad -2,365 \quad -2,287 \quad -2,232 \quad -2,151$$

$$\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot \cdot \cdot -1,000 \quad -0,824 \quad -0,699 \quad -0,398 \quad -0,222$$

$$\lg c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \cdot \cdot -2,071 \quad -1,973 \quad -1,907 \quad -1,761 \quad -1,688$$

Далее строим график в координатах  $\lg c'' = \varphi(\lg c')$  (рис. 49). Продолжая полученную прямую до пересечения с осью ординат, находим

$$\lg K \approx 2,7 \text{ и } K \approx 500.$$

По углу наклона прямой определяем

$$n = \operatorname{tg} \alpha = 1,8.$$

Следовательно, уравнение (VII, 10) примет вид

$$\frac{(c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{H}_2\text{O}})^{1,8}}{c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} = 500.$$

Из полученных данных ( $n > 1$ ) вытекает, что бензойная кислота в бензоле ассоциирована.

### Задача

1. Пользуясь данными, приведенными в примере 1 (см. рис. 46), решить следующие вопросы:

1) Определить предельную растворимость а) фенола в воде и б) воды в феноле при  $t = 45$ .

2) Что больше — дифференциальная теплота растворения воды в феноле или дифференциальная теплота растворения фенола в воде?

3) Указать путь гомогенного перехода от 5%-ного раствора фенола в воде к 80%-ному раствору воды в феноле при условии, что температура в начале и в конце процесса должна быть равна  $45^\circ\text{C}$ .

4) До какой температуры надо нагреть смесь, содержащую 85% воды, чтобы она стала гомогенной?

5) В двух пробирках при  $t = 70$  находится одинаковое количество смесей веществ, причем в первой из них 45%-ный раствор, а во второй — 65%-ный раствор (% фенола). В какой из этих двух пробирок легче обнаружить расслоение? Для решения воспользоваться правилом рычага.

6) Дан раствор, при охлаждении которого помутнение наступает при  $t = 60$ . Каким образом определить состав раствора?

7) Гомогенная смесь, состоящая из 20 г фенола и 80 г воды, охлаждается до  $t = 40$ . Найти состав и количество сопряженных растворов.

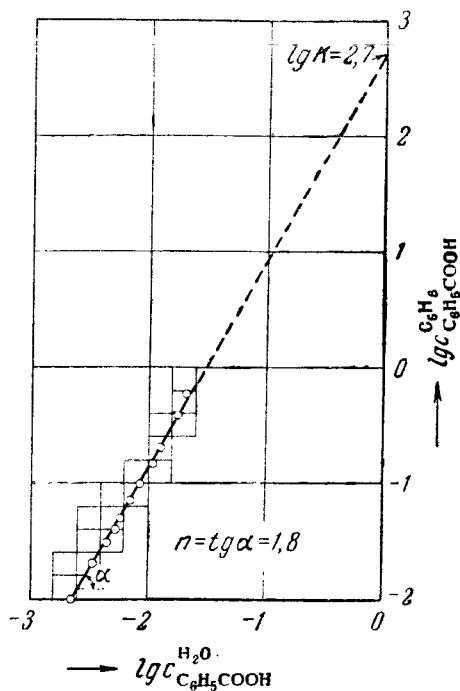


Рис. 49.

8) Сколько надо прибавить воды к 100 г раствора, содержащего 80% фенола, для того чтобы добиться помутнения, если  $t = 50$ ?

9) При непрерывном перемешивании в сосуд, содержащий при  $t = 30$  50 г воды и 50 г фенола, приливается вода. Сколько потребуется воды для того, чтобы смесь стала прозрачной?

10) К смеси двух растворов, общий вес которой равен 100 г и в которой водного раствора вдвое больше, чем фенольного, прибавляется при  $t = 35$  фенол. Сколько надо прибавить фенола для того, чтобы количества обоих растворов стали одинаковыми?

2. Ниже приводятся данные по взаимной растворимости воды и *n*-нитрогидрохинона [Н. Н. Ефремов, Известия АН СССР, отд. хим. наук, № 5, 651 (1940)]:

|                      |      |     |
|----------------------|------|-----|
| $t$ . . . . .        | 95   | 105 |
| Весовой % воды       |      |     |
| в I растворе . . .   | 79,7 | 78  |
| во II растворе . . . | 31,3 | 35  |

Найти состав в критической точке, если  $t_{кр.} = 120,2$ . Расчет произвести аналитически и результаты расчета сопоставить с экспериментальной величиной (58% воды).

3. На основании данных по взаимной растворимости анилина и воды [В. Ф. Алексеев, ЖРФХО, 15, 195 (1883)] можно считать, что прямая средняя линия в этом случае является вертикальной.

Определить концентрацию насыщенного раствора анилина в воде при  $t = 140$ , если концентрация сопряженного раствора примерно равна 82% анилина (найденно экстраполяцией), а в критической точке растворения концентрация анилина равна примерно 48,5%.

Результат расчета сравнить с экспериментальной величиной (14,11% анилина).

4. На основании исследования, проведенного Е. Ф. Журавлевым и М. Н. Бычковой [ЖОХ, 17, 1577 (1947)] над системой *m*-фенилендиамин [ $C_6H_4(NH_2)_2$ ] и бензол, при  $t = 52,5$  в равновесии находятся 23,5%- и 85%-ные растворы, а при  $t = 62$  29,5%- и 79,5%-ные растворы (указаны весовые проценты бензола).

1) Найти уравнение прямой средней линии Алексеева;

2) определить, будет ли система гомогенной при  $t = 75$ , если при  $t = 68,5$  растворимость фенилендиамина в бензоле равна 30%.

5. На основании результатов решения примера 2 найти:

1) а) В каком соотношении должны быть смешаны бензол и вода для того, чтобы прибавление спирта привело сразу к исчезновению обоих слоев (оба слоя станут тождественными); б) сколько пришлось бы для этого прибавить спирта, если был взят 1 кг смеси бензола и воды?

2) Состав сопряженных растворов и соотношение между ними, если к 30 г бензола и 30 г воды прибавить 40 г спирта.

3) Сколько надо прибавить к 1 л спирта смеси воды с бензолом (в отношении 9:1) до появления муты? Какой состав будет иметь при этом первая капелька образовавшегося раствора?

4) В каком интервале концентраций система будет гомогенной, если к бензолу прибавлять смесь спирта с водой, содержащую 70% спирта?

6. По данным Д. Н. Тарасенкова и Е. П. Положенцевой [ЖОХ, 2, 84 (1932)], изучавших изменение взаимной растворимости в системе толуол — вода под влиянием спирта (при  $t = 20$ ), смесь, содержащая 93,88% (по весу) толуола и 1,45% воды, находится в равновесии со смесью, содержащей 3,44% толуола и 50% воды.

Пользуясь уравнением (VII, 9), определить состав раствора, находящегося в равновесии со слоем, состоящим из 75,24% толуола и 3,3% воды, если в нем содержится 13,12% воды.

Результаты сопоставить с экспериментальными данными (47,38% спирта и 39,50% толуола).

7. По данным А. А. Яковкина [Z. phys. Chem., 29, 613 (1899)], при концентрации иода в воде, равной 0,0002913, его концентрация в четыреххлористом углероде равна 0,0256.

1) Можно ли считать уравнение (VII, 10) при  $n = 1$  справедливым до максимально возможной концентрации, если растворимость иода в четыреххлористом углероде равна 0,1196, а растворимость иода в воде равна 0,01334?

2) Найти концентрацию иода в воде, если 1 л четыреххлористого углерода, содержащего 10 г иода, взболтать с 5 л воды.

8. 1) Определить расход бензола на экстракцию пикриновой кислоты из 1 л водного раствора, в котором содержится 0,3 моля пикриновой кислоты, если концентрация бензольного раствора должна быть доведена до 0,01 моль/л. Коэффициент распределения между бензолом и водой принять равным 0,705.

2) Какова степень полноты экстракции?

9. Пользуясь значением коэффициента распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом, найденным при решении задачи 7, определить степень извлечения иода из 0,5 л водного раствора, в котором содержится 0,1 г иода, с помощью 50 мл четыреххлористого углерода, если экстрагирование производить:

1) сразу;

2) последовательно пятью одинаковыми порциями.

Для расчета воспользоваться уравнением, найденным при решении примера 4.

## ГЛАВА VIII

### ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРОВ

#### 1. НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКОСТИ

Связь между летучестью компонента бинарного раствора и его составом при  $T = \text{const}$  выражается *уравнением Гиббса-Дюгема*; если пары подчиняются закону Дальтона, то оно примет вид \*

$$\left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} \right)_T = \frac{d \ln N_2^{\text{ж}}}{d \ln N_1^{\text{ж}}} = - \frac{N_2^{\text{ж}}}{N_1^{\text{ж}}}. \quad (\text{VIII, 1})$$

Это уравнение позволяет по кривой зависимости парциального давления одного из компонентов от состава раствора построить кривую для второго компонента, если для последнего известна хотя бы одна точка на кривой. Неподчинение уравнению (VIII, 1) и вытекающим из него следствиям свидетельствует либо о неточности отдельных данных (например, об отсутствии взаимного соответствия между  $P_1$  и  $P_2$ ), либо о несоблюдении закона Дальтона (например, вследствие ассоциации в парах); второе легко учитывается при замене парциальных давлений летучестью компонентов.

Для расчетов обычно пользуются следующим эмпирически найденным интегралом уравнения (VIII, 1):

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= P_1^0 \cdot N_1 e^{\frac{\alpha_2}{2} (1-N_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1-N_1)^3} \\ P_2 &= P_2^0 \cdot N_2 e^{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (1-N_1)^2 - \frac{\alpha_3}{3} (1-N_2)^3} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 2})$$

который можно считать достаточно точным.

Если известны значения давления паров чистых компонентов  $P_1^0$  и  $P_2^0$ , то постоянные  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  могут быть вычислены либо на основании значений парциальных давлений  $P_1$  и  $P_2$  для одного состава (решением двух уравнений с двумя неизвестными), либо по уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} &= \ln \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} + P_2^0 \right] - \ln P_1^0 \\ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} &= \ln \left[ P_1^0 - \left( \frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{N_1=1} \right] - \ln P_2^0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 3})$$

---

\* Для упрощения во всех последующих уравнениях индекс „ж“ опущен.



на основании значений тангенсов наклонов касательных к кривой  $P = \varphi(N)$  в точках  $N_1 = 0$  и  $N_1 = 1$ .

Оба метода не свободны от недостатков, так как первый предполагает определение давления насыщенного пара, что требует сложного по аппаратурному оформлению и по выполнению анализа паровой фазы, а второй требует графического дифференцирования, что в точке обрыва кривой не всегда достаточно надежно.

Н. Д. Литвинов [ЖФХ, 13, 119 (1939); 14, 562, 782 (1940)] предложил следующий способ: расчет производится на основании двух значений  $P$  (при  $N_1 = 0,95$  и  $N_1 = 0,05$ )\*, причем если свойства смеси не очень сильно отклоняются от свойств идеальных растворов, то константы уравнения (VIII, 2) могут быть приближенно найдены по уравнениям

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} \frac{\alpha_3}{3} &= - \frac{4,606}{4N_1^3 - 3N_1^2} \lg \frac{(P_{N_1} - N_1 \cdot P_1^0) P_1^0}{(P_{N_1'} - N_1 \cdot P_2^0) P_2^0} \\ \frac{\alpha_2}{2} &= \frac{2,303}{N_1^2} \lg \frac{P_{N_1'} - N_1 \cdot P_2^0}{N_1 P_1^0} - N_1 \frac{\alpha_3}{3}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 4})$$

в которых рекомендуется принять  $N_1 = 0,95$  и  $N_1' = 0,05$  (для более точных результатов — соответственно 0,99 и 0,01). Если же смесь значительно отличается от идеальной, то для расчета служит уравнение

$$\begin{aligned} P &= \frac{0,9P_1^0 - 0,9P_2^0 - P_{N_1=0,95} + P_{N_1=0,05}}{0,04275} N_1^3 + \\ &+ \frac{1,8P_2^0 - 0,9P_1^0 + 1,05P_{N_1=0,95} - 1,95P_{N_1=0,05}}{0,04275} N_1^2 + \\ &+ \frac{0,04275P_1^0 - 0,94275P_2^0 - 0,05P_{N_1=0,95} + 0,95P_{N_1=0,05}}{0,04275} N_1 + P_2^0, \end{aligned} \quad (\text{VIII, 5})$$

из которого определяются производные  $\left(\frac{\partial P}{\partial N_1}\right)_{N_1=0}$  и  $\left(\frac{\partial P}{\partial N_1}\right)_{N_1=1}$ , а затем по уравнению (VIII, 3) вычисляются константы  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ .

После того как тем или иным способом найдены  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , по уравнению (VIII, 2) вычисляют  $P_1$  и  $P_2$ , а затем и  $P_1 + P_2 = P$ .

Для бесконечно разбавленного раствора давления пара растворителя подсчитываются по уравнению

$$P_1 = P_1^0 N_1; \quad (\text{VIII, 6})$$

\* Если на кривой давления пара имеется экстремум, лежащий в пределах  $N_1 = 0,05 - 0,95$ , то приводимые ниже уравнения должны быть заменены другими.

для растворенного вещества связь между давлением и растворимостью выражается уравнением

$$P_2 = KN_2. \quad (\text{VIII, 7})$$

Если растворенное вещество нелетуче, то обычно пользуются уравнением (VIII, 7) в форме

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2 \approx \frac{n_2}{n_1}. \quad (\text{VIII, 8})$$

В предельном случае идеального раствора давление пара как растворителя, так и растворенного вещества (если оно летуче) вычисляется по уравнению (VIII, 6).

### Примеры

1. В. В. Удовенко и Ц. Б. Фрид, изучив при  $t = 50$  давление пара в системе этиловый спирт — дихлорэтан [ЖФХ, 22, 1263 (1948)], получили следующие данные:

|                      |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $N_{C_2H_5OH}$       | . | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   | 0,5   | 0,6   | 0,7   | 0,8   | 0,9   |
| $P_{C_2H_5OH}$ , мм  |   | 101,2 | 133,0 | 146,5 | 151,9 | 156,4 | 161,6 | 169,5 | 181,3 | 200,4 |
| $P_{C_2H_4Cl_2}$ , " |   | 214,5 | 205,5 | 201,5 | 198,9 | 193,9 | 184,8 | 168,7 | 138,2 | 86,0  |

Давления пара чистых спирта и дихлорэтана соответственно равны 222 и 233,5 мм.

Найти величины  $\frac{\alpha_2}{2}$  и  $\frac{\alpha_3}{3}$  (по значениям производных на концах кривой давления пара) и вычислить с помощью уравнения (VIII, 2) парциальные и общее давления паров при указанных концентрациях.

О чем свидетельствуют результаты расчета?

Решение. По приведенным данным вычисляем общее давление:

|                |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $N_{C_2H_5OH}$ | . | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   | 0,5   | 0,6   | 0,7   | 0,8   | 0,9   |
| $P$ , мм       | . | 315,7 | 338,5 | 348,0 | 350,8 | 350,3 | 346,4 | 338,2 | 319,5 | 286,4 |

По значениям  $P_{C_2H_5OH}$ ,  $P_{C_2H_4Cl_2}$  и  $P$  строим график давление пара — состав (рис. 50). Затем к кривой  $P = \varphi(N_{C_2H_5OH})$  проводим касательные в точках  $N_{C_2H_5OH} = 0$  и  $N_{C_2H_5OH} = 1$ . Наклон касательных  $AC$  и  $BD$  равен

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial N_{C_2H_5OH}} \right)_{N_{C_2H_5OH}=0} &= \frac{360 - 233,5}{0,09} = 1405 \text{ и} \\ - \left( \frac{\partial P}{\partial N_{C_2H_5OH}} \right)_{N_{C_2H_5OH}=1} &= \frac{340 - 222}{0,17} = 694. \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением (VIII, 3)

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_1}{3} = 2,303 [\lg (1105 + 233,5) - \lg 222] = 1,999;$$

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} = 2,303 [\lg [222 - (-694)] - \lg 233,5] = 1,367.$$

Решая эти уравнения, находим

$$\alpha_2 = 1,470$$

и

$$\alpha_3 = 3,792.$$

Для  $N_{C_2H_5OH} = 0,1$  в соответствии с уравнением (VIII, 2)

$$P_{C_2H_5OH} = 222 \cdot 0,1 \cdot e^{0,735 \cdot 0,9^2 + 1,264 \cdot 0,9^3}$$

или

$$\lg P_{C_2H_5OH} = 1,34635 + 0,6586 = 2,0050$$

и

$$P_{C_2H_5OH} = 101,2 \text{ мм.}$$

$$P_{C_2H_4Cl_2} = 233,5 \cdot 0,9 \cdot e^{2,631 \cdot 0,1^2 - 1,264 \cdot 0,1^3}$$

или

$$\lg P_{C_2H_4Cl_2} = 2,32253 + 0,01088 = 2,33341$$

и

$$P_{C_2H_4Cl_2} = 215,0 \text{ мм.}$$

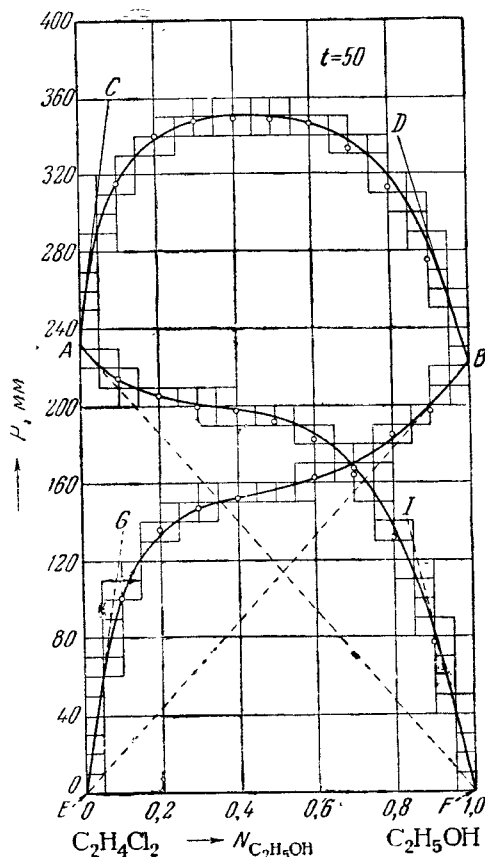


Рис. 50.

Подобным же образом вычисляем давления пара для других концентраций. Получаем следующие результаты:

|                             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $N_{C_2H_5OH}$              | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   | 0,5   | 0,6   | 0,7   | 0,8   | 0,9   |
| $P_{C_2H_5OH}, \text{мм}$   | 101,2 | 135,8 | 147,3 | 152,0 | 156,2 | 162,4 | 171,7 | 184,8 | 201,5 |
| $P_{C_2H_4Cl_2}, \text{мм}$ | 215,5 | 205,3 | 200,2 | 196,8 | 192,4 | 183,2 | 164,8 | 131,6 | 78,2  |
| $P$                         | 316,7 | 341,1 | 347,5 | 348,8 | 348,6 | 345,6 | 336,5 | 316,4 | 279,7 |

Вычисленные значения  $P_{C_2H_5OH}$ ,  $P_{C_2H_4Cl_2}$  и  $P$  нанесены на графике  $P-N$  (точки на рис. 50).

Среднее расхождение с опытными данными составляет 1,30%.

Принимая во внимание неточность графического дифференцирования, усугубленную отсутствием экспериментальных точек вблизи  $N_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0$  и 1, результат расчета следует признать хорошим, а экспериментальные данные — достаточно надежными.

2. Показать, что для проверки надежности опытных данных по давлению пара над растворами могут служить кривые, связывающие логарифмы коэффициентов активности компонентов

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{a_2}{N_2}$$

с составом раствора.

Решение. Так как в очень разбавленных растворах растворенное вещество подчиняется уравнению (VIII, 7), а растворитель — уравнению (VIII, 6), то кривые в координатах  $\lg \gamma_i = \varphi(N_i)$ , где  $\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 N_i}$ , должны иметь горизонтальные участки в области малых концентраций компонента и отвечать значению  $\lg \gamma = 0$  при концентрациях, близких к единице.

3. При изучении равновесия жидкость — пар в системе сероуглерод — бензол при  $t = 25$  [ТЭС, 5, 449] были получены следующие данные:

|                                      |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $N_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot 100$ | . . . | 0     | 2,11  | 4,68  | 11,53 | 18,24 | 30,02 |
| $P_{\text{CS}_2}$ , мм               | . . . | 361,1 | 352,7 | 344,1 | 321,4 | 299,1 | 263,6 |
| $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , „       | . . . | 0     | 3,5   | 7,1   | 16,0  | 24,0  | 35,1  |
| $N_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot 100$ | . . . | 49,86 | 63,02 | 76,63 | 87,14 | 94,19 | 100   |
| $P_{\text{CS}_2}$ , мм               | . . . | 197,4 | 156,6 | 102,5 | 60,2  | 27,9  | 0     |
| $P_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , „       | . . . | 53,7  | 63,5  | 75,3  | 83,8  | 89,5  | 94,9  |

Проверить взаимное соответствие этих данных; для расчета воспользоваться результатами решения примера 2.

Решение. Вычисляем логарифмы коэффициентов активности

$$\gamma_{\text{CS}_2} = \frac{P_{\text{CS}_2}}{P_{\text{CS}_2}^0 \cdot N_{\text{CS}_2}} \quad \text{и} \quad \gamma_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_6}}{P_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 \cdot N_{\text{C}_6\text{H}_6}}$$

Найденные величины сводим в таблицу:

|                                      |       |          |          |         |         |         |
|--------------------------------------|-------|----------|----------|---------|---------|---------|
| $N_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot 100$ | . . . | 2,11     | 4,68     | 11,53   | 18,24   | 30,02   |
| $\lg \gamma_{\text{CS}_2}$           | . . . | —0,00066 | —0,00013 | 0,00262 | 0,00565 | 0,01835 |
| $\lg \gamma_{\text{C}_6\text{H}_6}$  | . . . | 0,24252  | 0,20374  | 0,16502 | 0,14192 | 0,09063 |
| $N_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot 100$ | . . . | 49,86    | 63,02    | 76,63   | 87,14   | 94,19   |
| $\lg \gamma_{\text{CS}_2}$           | . . . | 0,03754  | 0,06919  | 0,08443 | 0,11284 | 0,12379 |
| $\lg \gamma_{\text{C}_6\text{H}_6}$  | . . . | 0,05495  | 0,02602  | 0,1512  | 0,00575 | 0,00055 |

Нанеся эти данные на график (рис. 51), убеждаемся в том, что они качественно удовлетворяют уравнению (VIII, 1). Для количественной проверки приведем уравнение (VIII, 1) к виду:

$$d \ln \frac{a_1}{N_1} = - \frac{1 - N_1}{N_1} d \ln \frac{a_2}{N_2} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln \gamma_1}{d N_1} = - \frac{1 - N_1}{N_1} \frac{d \ln \gamma_2}{d N_1}.$$

Тогда получим следующие величины:

|                                                              |        |        |        |
|--------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| $N_{CS_2}$ . . .                                             | 0,25   | 0,50   | 0,75   |
| $-\frac{1 - N_{CS_2}}{N_{CS_2}}$ . . .                       | — 3,0  | — 1,0  | — 0,33 |
| $\frac{\partial \lg \gamma_{CS_2}}{\partial N_{CS_2}}$ . . . | — 3,74 | — 1,31 | — 0,48 |

Надо отметить, что данные последней строки не могут быть признаны достаточно надежными (вследствие неточности графического дифференцирования, усугубленной неточной укладкой экспериментальных точек и небольшим размером рисунка); однако расхождения между ними и теоретическими величинами столь велики, что экспериментальные данные следует признать недостаточно точными.

4. 1) Показать, что из уравнения (VIII, 1) следует, что для данного состава раствора углы, образуемые касательной к кривой парциального давления и секущей, соединяющей точку касания с началом координат, равны друг другу.

2) С помощью найденного уравнения проверить взаимное соответствие данных, полученных К. А. Дулецкой (ЖОХ, 15, 9 (1945)) при изучении давления пара в системе этанол — вода при  $t = 50$  (рис. 52).

Решение. 1) Перепишем уравнение (VIII, 1) следующим образом:

$$\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} = \frac{N_1 d N_2}{N_2 d N_1} \quad \text{или} \quad \frac{\frac{\partial P_2}{P_2}}{\frac{\partial N_2}{N_2}} = \frac{\frac{\partial P_1}{P_1}}{\frac{\partial N_1}{N_1}}.$$

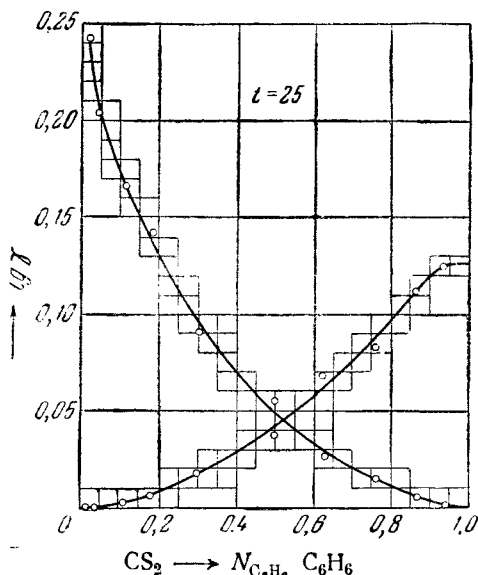


Рис. 51.

Из последнего уравнения вытекает сформулированное в условии примера правило, так как числители левой и правой частей равны наклонам соответствующих касательных, а знаменатели — наклонам соответствующих секущих.

2) Для проверки выбираем участки кривых, на которых находится большое число точек. Проводим касательные и секущие к кривым при  $N_{C_2H_5OH} = 0,30$ .

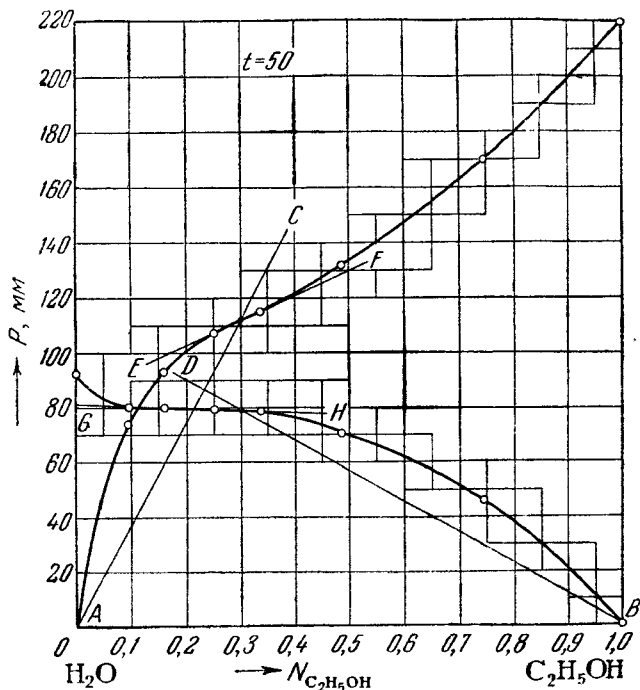


Рис. 52.

Тогда для воды отношение наклона касательной  $GH$  к наклону секущей  $DB$  будет равно

$$\frac{3}{0,40} : \frac{79}{0,70} = 0,062;$$

для спирта отношение наклона касательной  $EF$  к наклону секущей  $CA$  будет равно

$$\frac{30}{0,33} : \frac{112}{0,30} = 0,244.$$

Столь значительное расхождение свидетельствует о некоторой неточности экспериментальных данных в этой области концентраций, так как объяснить несовпадение неподчинением газовой смеси

закону Дальтона вследствие ее неидеальности или ассоциации компонентов в парах не представляется возможным, а погрешность графического дифференцирования не очень велика.

5. При  $t = 40$  давления пара дихлорэтана и бензола равны соответственно 155,0 и 182,5 мм.

1) Построить график зависимости общего и парциальных давлений пара от состава, считая раствор идеальным. Какие выводы можно сделать из результатов решения, если экспериментальные данные [В. А. Киреев, А. А. Скворцова, ЖФХ, 6, 63 (1936)] таковы:

|                        |       |       |       |       |       |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $N_{C_6H_6} \cdot 100$ | 7,5   | 13,0  | 18,6  | 25,7  | 34,5  |
| $P_{C_2H_5Cl_2}$ , мм  | 142,3 | 134,3 | 124,8 | 113,0 | 101,6 |
| $P_{C_6H_6}$ , "       | 13,2  | 21,9  | 33,2  | 48,6  | 62,4  |
| $N_{C_6H_6} \cdot 100$ | 46,2  | 56,0  | 64,0  | 69,5  | 74,5  |
| $P_{C_2H_5Cl_2}$ , мм  | 85,0  | 70,0  | 58,0  | 49,8  | 41,5  |
| $P_{C_6H_6}$ , "       | 83,5  | 101,0 | 114,5 | 124,7 | 135,0 |
| $N_{C_6H_6} \cdot 100$ | 79,2  | 84,8  | 87,5  | 92,5  | 94,5  |
| $P_{C_2H_5Cl_2}$ , мм  | 32,2  | 24,0  | 18,5  | 12,5  | 9,35  |
| $P_{C_6H_6}$ , "       | 145,0 | 154,2 | 160,5 | 167,2 | 171,5 |

2) Найти: а) состав смеси, которая будет кипеть при  $P = 170$  мм; б) под каким давлением закипит смесь, содержащая 40% (мол.) бензола.

Решение. 1) Так как в идеальном растворе парциальные давления в соответствии с уравнением (VIII, 6) пропорциональны концентрациям, то, откладывая на ординате  $P_{C_2H_5Cl_2}^0$  и  $P_{C_6H_6}^0$  и проводя прямые линии, соединяющие верхние точки, строим линию общего давления пара. Нанеся на график приведенные в условии данные, убеждаемся в том, что в пределах ошибок опыта раствор можно считать идеальным (рис. 53).

2) По графику находим: а) 54%  $C_6H_6$ ; б) 167 мм.

6. Для системы, рассмотренной в примере 1, построить график давление — состав (жидкости и пара).

Решение. Так как по закону Дальтона для  $i$ -того компонента смеси

$$N_i^r = \frac{P_i}{P_{\text{общ.}}},$$

то, например, в равновесном растворе, в котором  $N_{C_2H_5OH}^x = 0,50$ ,

$$N_{C_6H_6}^r = \frac{156,4}{350,3} = 0,447.$$

Подобным образом можно найти состав пара для других составов жидкости. По найденным значениям  $N_{C_6H_6}^r$  строим кривую пара (пунтирная линия на рис. 54).

7. С помощью графиков, построенных при решении примеров 1 и 6, определить:

1) До какой примерно концентрации можно считать, что компоненты раствора подчиняются уравнениям (VIII, 6) и (VIII, 7)?

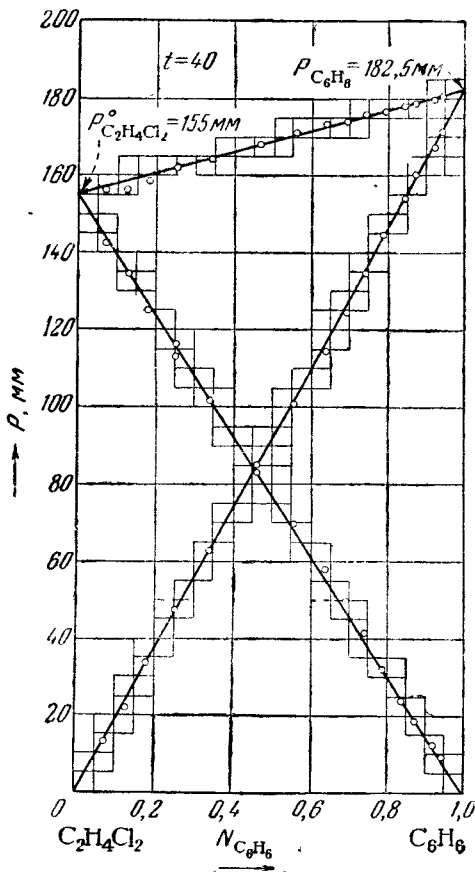


Рис. 53.

2) При каком давлении начнется конденсация смеси, в которой  $N_{C_6H_6} = 0,3$  и которая находится под давлением 220 мм? Каков состав первой капли конденсата?

3) До какого давления следует сжать пар указанного в пункте 2 состава для того, чтобы половина его сконденсировалась?

4) Каким компонентом обогатится неразгонная смесь, если ее перегонять при  $t > 50$ ?

Решение. 1) Проведя (рис. 50) линии, отвечающие уравнениям (VIII, 6) (прямые  $EB$  и  $AF$ ) и (VIII, 7) (прямые  $EG$  и  $FI$ ), найдем, что раствор спирта в дихлорэтано можно считать бесконечно разбавленным примерно до  $N_{C_6H_6} = 0,04$ ; раствор же дихлорэтана в спирте можно считать бесконечно разбавленным примерно до  $N_{C_2H_4Cl_2} = 0,08$ .

Из рис. 50 видно, что в тех областях концентраций, где вещество, находящееся в избытке (растворитель), подчиняется уравнению (VIII, 6), вещество, находящееся в меньшем количестве (растворенное вещество), подчиняется уравнению (VIII, 7). Рис. 50 иллюстрирует также тот факт, что если в уравнении (VIII, 6) константа пропорциональности имеет физический смысл давления пара чистого растворителя, то константа пропорциональности в уравнении (VIII, 7) не имеет физического смысла давления пара чистого растворенного вещества.



2) Проведя (рис. 54) из точки с координатами  $N_{C_2H_5Cl} = 0,7$  и  $P = 220$  мм вертикальную прямую, находим, что конденсация начнется при  $P = 309$  мм (точка  $a$ ).

В первой капле конденсата  $N_{C_2H_5Cl} = 0,915$  (точка  $c$ ).

3) С помощью правила рычага находим, что  $P = 333$  мм (точка  $b$ ).

4) Согласно правилу М. С. Гревского при повышении температуры неразгонная смесь обогащается тем компонентом, который обладает большей теплотой парообразования. Так как в условии примера теплоты парообразования не даны, то для ответа на поставленный вопрос обращаемся к рис. 50; из него следует, что при  $t = 50$  дихлорэтан является несколько более летучим компонентом, чем спирт; поэтому температура кипения спирта немного выше температуры кипения дихлорэтана. Из этого в свою очередь следует, что и теплота парообразования спирта несколько превышает теплоту парообразования дихлорэтана [см. уравнение (V, 4)]. Таким образом, точка  $K$  при повышении тем-

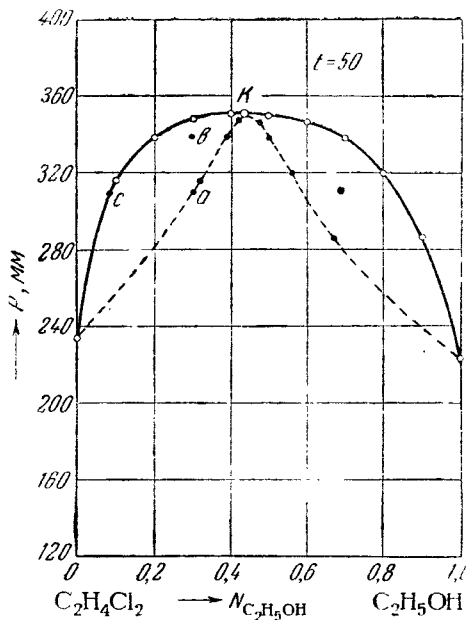


Рис. 54.

пературы должна смещаться вверх и вправо, что подтверждается экспериментальными данными; однако очевидно, что неразгонная смесь будет лишь незначительно обогащаться спиртом.

### Задачи

1. На основании значений давления пара в системе метилаль  $[CH_2(ONH_3)_2]$  — хлороформ при  $t = 35,0$  [Н. Д. Литвинов, ЖФХ, 14, 782 (1940)] были найдены следующие значения коэффициентов уравнения (VIII, 2):

$$\frac{a_2}{2} = -0,8471 \quad \text{и} \quad \frac{a_3}{3} = -0,1361.$$

Расчет производился по уравнению (VIII, 4), в котором  $N_1 = 0,95$  и  $N_1^* = 0,05$ .

Определить точность расчета с помощью указанных коэффициентов для  $N_{\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2} = 0,1882$  и  $N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 0,3588$ , если по опытным данным парциальные давления компонентов над раствором равны соответственно 287,7 и 307,3 мм. Давления пара чистых метилаля и хлороформа принять соответственно равными 296,4 и 585,0 мм.

2. Н. Д. Литвинов [Заводская лаборатория, № 6, 593 (1940)] нашел, что при  $t = 35,1$  давление пара над смесью ацетона и метилаля имеет следующие значения:

|                                         |       |       |       |       |
|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $N_{\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2}$ . . . | 0     | 0,05  | 0,95  | 1,0   |
| $P$ , мм . . . .                        | 346,6 | 368,2 | 584,6 | 591,4 |

1) Рассчитать с помощью уравнения (VIII, 5)  $P_{\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2}$ ,  $P_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}$  и  $P$  при  $N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 0,1 \div 0,9$  (через 0,1).

2) Построить график в координатах давление пара — состав.

3) Оценить точность расчета, если контрольные опыты дали следующий результат:

$$P_{N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 0,4506} = 489,5 \text{ и } P_{N_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2} = 0,6394} = 530,0 \text{ мм.}$$

3. М. Б. Нейман и С. З. Демикова [ЖОХ, 19, 593 (1949)] нашли, что при  $t = 15$  давления насыщенного пара жидкого хлористого этила и жидкого диэтилового эфира равны соответственно 837 и 362 мм, а давления пара растворов, в которых  $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 0,196$  и  $0,920$ , равны 512 и 822 мм.

Можно ли считать, что этот раствор при указанных концентрациях обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора, если точный расчет дает  $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 772$  (при  $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 0,92$ ) и  $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5} = 303$  мм (при  $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 0,196$ )?

4. Показать с помощью уравнения (VIII, 1), что в тех случаях, когда зависимость давления пара данного компонента от состава является прямой, прямой (в том же интервале составов) будет и линия для второго компонента.

5. Показать с помощью уравнения (VIII, 1), что изотерма общего давления не может иметь точек перегиба.

6. Найти давление пара над раствором, содержащим 20% (по весу) *o*-, 30% *m*- и 50% *n*-ксилолов, если раствор находится при  $t = 80$  и его можно считать идеальным. Давления пара чистых веществ принять равными соответственно 108,9; 115,7 и 142,0 мм [ТЭС, 5].

7. На основании результата решения задачи 6 найти состав пара над смесью ксилолов при  $t = 80$ .

8. 1) Для системы, рассмотренной в примере 5, построить график давление — состав (жидкости и пара) и определить, при каком да-

влении начнет кипеть эквимолярная смесь дихлорэтана и бензола.

2) Каков состав первого пузырька пара?

9. Нарисовать схематически диаграмму температура — состав, отвечающую рис. 54, и описать для смесей, в которых  $X_{\text{бенз}} = 0,1$  и  $0,9$  ( $P = 340$  мм), процессы:

- 1) однократного испарения;
- 2) перегонки;
- 3) ректификации.

## 2. ОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИЕСЯ И НЕСМЕШИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКОСТИ

Для приближенного определения давления пара ограничено смешивающихся жидкостей можно воспользоваться уравнениями (VIII, 6) и (VIII, 7), считая, что вещество, находящееся в избытке, подчиняется первому из них, а давления пара (общее и парциальные) над сопряженными растворами в соответствии с *правилом Д. П. Коновалова* равны. Результаты расчета по указанным уравнениям будут тем точнее, чем меньше взаимная растворимость жидкостей.

В предельном случае совершенно несмешивающихся жидкостей давление пара над системой при данной температуре не зависит от соотношения между жидкостями и равно сумме давлений чистых компонентов. Поэтому температура кипения смеси оказывается ниже температуры кипения наиболее летучего компонента — обстоятельство, на котором основана перегонка с водяным паром.

### Примеры

1. В соответствии с уравнением (VIII, 7) концентрация растворенного вещества, находящегося в двух сопряженных растворах, при условии незначительной взаимной растворимости может быть приближенно вычислена:

для раствора (I), богатого первым компонентом, — по уравнению

$$N_2 = \frac{P_2}{K_2}$$

и для раствора (II), богатого вторым компонентом, — по уравнению

$$N_1 = \frac{P_1}{K_1}.$$

1) Показать, что

$$K_1 = P_1^0 \frac{(N_1)_I}{(N_1^{\text{ж}})_{II}} \quad \text{и} \quad K_2 = P_2^0 \frac{(N_2)_{II}}{(N_2)_I};$$

2) вывести уравнение для расчета состава равновесной смеси, считая пары подчиняющимися закону Дальтона.

Решение. 1) Так как над сопряженными растворами в соответствии с *правилом Коновалова* парциальные давления обоих

компонентов одинаковы, то на основании уравнений (VIII, 6) и (VIII, 7):

$$P_1 = K_1 (N_1)_{II} = P_1^0 (N_1)_I \quad \text{или} \quad K_1 = P_1^0 \frac{(N_1)_I}{(N_1)_{II}}. \quad (\text{a})$$

Аналогично

$$P_2 = K_2 (N_2)_I = P_2^0 (N_2)_{II} \quad \text{или} \quad K_2 = P_2^0 \frac{(N_2)_{II}}{(N_2)_I}. \quad (\text{б})$$

2) В соответствии с уравнениями (VIII, 6) и (VIII, 7) для растворов, богатых первым и вторым компонентами, получаем

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 (N_1)_I + K_2 (N_2)_I = P_1^0 (N_1)_I + K_2 [1 - (N_1)_I]$$

или

$$(N_1)_I = \frac{P - K_2}{P_1^0 - K_2}$$

и

$$(N_1^I)_I = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^0 (N_1)_I}{P_1^0 (N_1)_I + K_2 [1 - (N_1)_I]} = \frac{P_1^0}{P} \frac{P - K_2}{P_1^0 - K_2}; \quad (\text{в})$$

аналогично получаем

$$P = P_1 + P_2 = P_2^0 (N_2)_{II} + K_1 (N_1)_{II} = P_2^0 [1 - (N_1)_{II}] + K_1 (N_1)_{II}$$

или

$$(N_1)_{II} = \frac{P - P_2^0}{K_1 - P_2^0}$$

и

$$(N_1^I)_{II} = \frac{P_1}{P} = \frac{K_1 (N_1)_{II}}{K_1 (N_1)_{II} + P_2^0 [1 - (N_1)_{II}]} = \frac{K_1}{P} \frac{P - P_2^0}{K_1 - P_2^0}. \quad (\text{г})$$

2. Найти максимальное давление пара при  $t = 100$  над смесью анилина и воды, если при  $t = 100$  растворимость воды в анилине равна 10,3% по весу, анилина в воде 7,18% [ТЭС, 6, 113], а давления пара чистых анилина и воды равны соответственно 45,7 [ТЭС, 5, 376] и 760 мм. Для расчета воспользоваться результатом решения примера 1.

Решение. Вычисляем молярные доли анилина в сопряженных растворах:

в растворе, богатом водой

$$\frac{\frac{7,18}{93,12}}{\frac{7,18}{93,12} + \frac{92,82}{18,02}} = 0,0148;$$

в растворе, богатом анилином

$$\frac{\frac{89,7}{93,12}}{\frac{89,7}{93,12} + \frac{10,3}{18,02}} = 0,6276.$$

По уравнениям (б) и (а), найденным при решении предыдущего примера

$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = 45,7 \frac{0,6276}{0,0148} = 1940,$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \frac{0,9852}{0,3724} = 2010.$$

Принимая, что для раствора анилина в воде давление пара анилина можно подсчитать по уравнению (VIII, 7), а давление пара воды — по уравнению (VIII, 6), вычисляем общее давление пара:

$$P = 1940 \cdot 0,0148 + 760 \cdot 0,9852 = 28,7 + 748,7 = 777,4 \text{ мм.}$$

Давление пара над сопряженными растворами, которое, в соответствии с правилом Д. П. Коновалова, также должно быть равно 777,4 мм, оказывается равным

$$P = 2010 \cdot 0,3724 + 45,7 \cdot 0,6276 = 748,5 + 28,7 = 777,2 \text{ мм,}$$

что подтверждает правильность результатов вычисления.

3. Осуществить расчет примера 2 графическим путем, построив диаграмму давление пара — состав жидкости. При построении диаграммы ради упрощения ввести следующие обозначения (индексы):  $\text{H}_2\text{O}$ —1,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ —2, насыщенный раствор анилина в воде —  $n$ -2 и насыщенный раствор воды в анилине —  $n$ -1.

Решение. Откладываем по оси ординат  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 760$  и  $P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}^0 = 45,7$  (рис. 55, точки  $A$  и  $B$ ). Соединив их соответственно с точками  $c$  и  $d$  и проведя вертикальные линии, соответствующие концентрациям насыщенных растворов, находим точки, отвечающие парциальным давлениям воды и анилина над сопряженными насыщенными растворами (точки  $f$  и  $g$ ). По линиям  $Af$  и  $Bg$  убывают парциальные давления воды и анилина до пределов их взаимной растворимости. В насыщенном растворе анилина в воде (точка  $f$ ) парциальное давление воды равно 750 мм; в насыщенном растворе воды в анилине (точка  $g$ ) парциальное давление анилина равно примерно 28 мм. Так как парциальные давления компонентов над сопряженными растворами равны, то парциальное давление анилина над его раствором в воде будет равно 28 мм, а парциальное дав-

ление воды над ее раствором в анилине 750 мм. Поэтому из точек  $g$  и  $f$  проводим горизонтальные линии до пересечения с вертикальными линиями, отвечающими концентрации насыщенных растворов; полу-

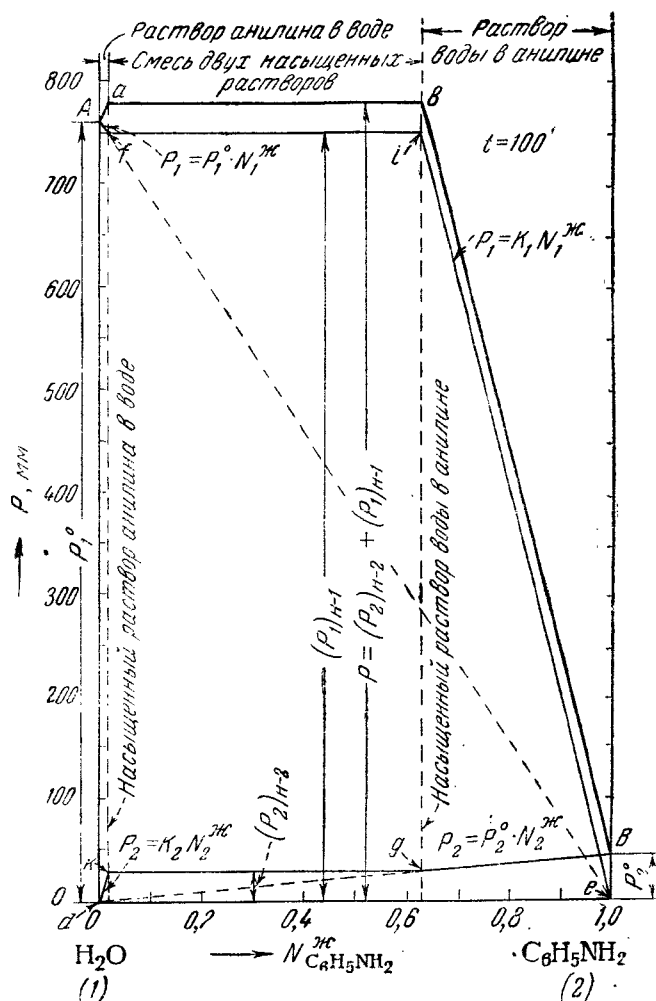


Рис. 55.

чаем точки  $i$  и  $k$ . Следовательно, линии  $Afie$  и  $dkgB$  изображают соответственно парциальные давления воды и анилина.

Общему давлению отвечает линия  $AabV$ ; над смесью насыщенных растворов оно равно

$$750 + 28 = 778 \text{ мм.}$$

4. На основании данных, приведенных в условии примера 3, построить диаграмму давление пара — состав (жидкости и пара) для системы анилин — вода при  $t = 100$ . Для расчета воспользоваться уравнениями (в) и (г), выведенными при решении примера 1, и результатом решения примера 2.

Решение. Указанные уравнения в данном случае примут вид

$$(N_{C_6H_5NH_2}^r)_II = \frac{P_{C_6H_5NH_2}^0 \cdot (N_{C_6H_5NH_2})_{II}}{P_{C_6H_5NH_2}^0 (N_{C_6H_5NH_2})_{II} + K_{H_2O} [1 - (N_{C_6H_5NH_2})_{II}]}$$

и

$$(N_{C_6H_5NH_2}^r)_I = \frac{K_{C_6H_5NH_2} (N_{C_6H_5NH_2})_I}{K_{C_6H_5NH_2} (N_{C_6H_5NH_2})_I + P_{H_2O}^0 [1 - (N_{C_6H_5NH_2})_I]}.$$

Результаты расчета сводим в таблицу:

| Раствор, богатый водой |                    | Раствор, богатый анилином |                    |
|------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|
| $N_{C_6H_5NH_2}$       | $N_{C_6H_5NH_2}^r$ | $N_{C_6H_5NH_2}$          | $N_{C_6H_5NH_2}^r$ |
| 0,001                  | 0,00255            | 0,6276                    | 0,0369             |
| 0,005                  | 0,0127             | 0,650                     | 0,0405             |
| 0,010                  | 0,0251             | 0,700                     | 0,05038            |
| 0,0148                 | 0,0369             | 0,800                     | 0,08336            |
|                        |                    | 0,900                     | 0,1699             |
|                        |                    | 0,950                     | 0,3017             |
|                        |                    | 0,990                     | 0,6929             |

По табличным данным строим  $P$  —  $N$ -диаграмму (рис. 56; участок  $Aac$  для наглядности изображен в увеличенном масштабе).

5. Для очистки от нелетучих примесей толуол перегоняется с водяным паром при  $P = 745$  мм. При какой температуре будет происходить перегонка? Для расчета воспользоваться следующими данными:

|                                   |        |        |        |        |        |               |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| $t$ . . . . .                     | 60     | 70     | 80     | 90     | 100    |               |
| $P_{H_2O}$ , кг/см <sup>2</sup> . | 0,2031 | 0,3177 | 0,4829 | 0,7149 | 1,0332 | [В, 15, 16]   |
| $P_{C_6H_5CH_3}$ , мм .           | 139,5  | 202,4  | 289,7  | 404,6  | 557,2  | [ТЭС, 5, 378] |

Решение. Пересчитав  $P_{H_2O}$  в мм, строим график  $P_{H_2O} = \varphi(t)$ ,  $P_{C_6H_5CH_3} = \varphi(t)$  и  $P_{общ.} = \varphi(t)$  (рис. 57). По графику находим, что температура кипения смеси при  $P = 745$  будет равна примерно  $84^\circ C$ .

6. Показать, что в том случае, когда перегоняются две несмешивающиеся жидкости и пары подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона,

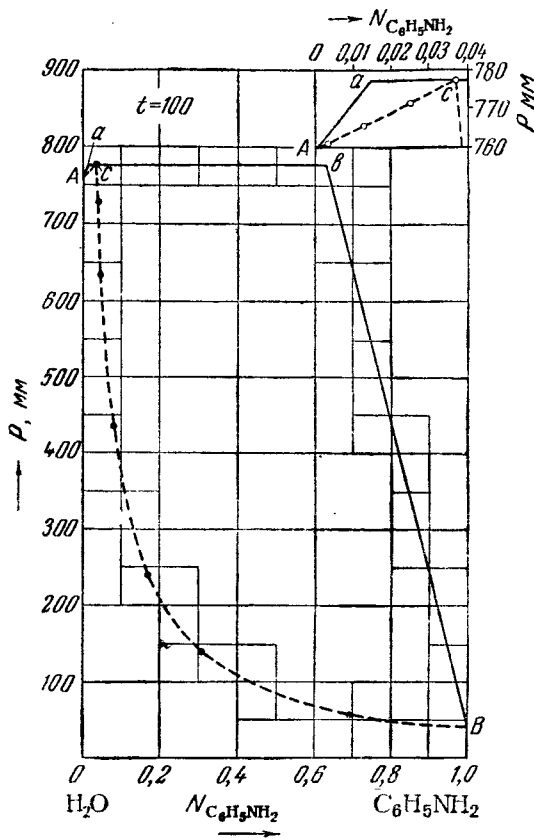


Рис. 56.

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{P_2^0 \cdot M_2}{P_1^0 \cdot M_1},$$

где  $g_2$  и  $g_1$  — весовые количества компонентов в парах.

Какие выводы следуют из этого уравнения?

Решение.

$$P_1^0 V = n_1 RT,$$

$$P_2^0 V = n_2 RT,$$

откуда

$$\frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{n_1}{n_2} \text{ или } \frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_2}{M_2}}.$$

Из этого уравнения следует, что даже если  $P_2^0 \ll P_1^0$ , то все же содержание второго компонента в дистиллате может быть достаточно большим при условии, что  $M_2 \gg M_1$  (отсюда — целесообразность применения водяного пара).

7. Определить расход пара на перегонку 1 кг

толуола при  $P = 745$  мм. Расчет произвести с помощью уравнения, выведенного в примере 6 на основании данных, представленных на рис. 57.

Решение. По рис. 57 находим, что при  $t = 84$  давления паров толуола и воды примерно равны соответственно 330 и 415 мм. Поэтому в соответствии с указанным уравнением

$$\frac{g_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3}}{g_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{330 \cdot 92,13}{415 \cdot 18,02} = 4,07,$$

т. е. на 1 кг толуола расходуется около 0,25 кг пара. Найденный состав конденсата (1 : 4) не зависит от состава жидкости и будет



постоянным до тех пор, пока в жидкой фазе будут оба вещества, т. е. до испарения всего толуола.

8. При  $P = 745$  мм толуол перегоняется с водяным паром при  $t = 84$  (см. пример 5).

Найти расход пара на перегонку 100 кг толуола и количество пара, конденсирующегося в кубе, если перегонка осуществляется в непрерывно действующем кубе, куда толуол поступает при  $t = 20$ , а теплота, необходимая для перегонки, сообщается за счет охлаждения водяного пара и частичной его конденсации. Пар поступает с давлением 0,31 кг/см<sup>2</sup> по манометру и проходит по трубкам, уложенным в кубе и снабженным мелкими отверстиями. При расчете потерями теплоты пренебречь. Теплота парообразования толуола при  $t = 84$  равна примерно 100 ккал/кг, а его теплоемкость в интервале 20—84°С может быть принята равной 0,41 ккал/кг·град [ТЭС, 7, 303]. Давления паров чистых толуола и воды при  $t = 84$  соответственно равны 330 и 415 мм (см. рис. 57).

Теплосодержания водяного пара, необходимые для расчета, заимствовать из таблицы водяного пара Вукаловича [Вук].

Решение. Расход теплоты на перегонку ( $\Delta H_1$ ) складывается из теплоты, затраченной на нагревание толуола до температуры кипения и теплоты парообразования толуола, т. е.

$$\Delta H_1 = 100 \cdot (\bar{C}_P)_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} (84 - 20) + 100 \cdot (\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3},$$

где  $(\bar{C}_P)_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$  — средняя теплоемкость толуола в интервале 20—84°С;  $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$  — теплота парообразования 1 кг толуола в килокалориях.

Подставляя в это уравнение приведенные в условии примера данные, получаем

$$\Delta H_1 = 100 \cdot 0,41 \cdot 64 + 100 \cdot 100 = 12\,624 \text{ ккал/кг.}$$

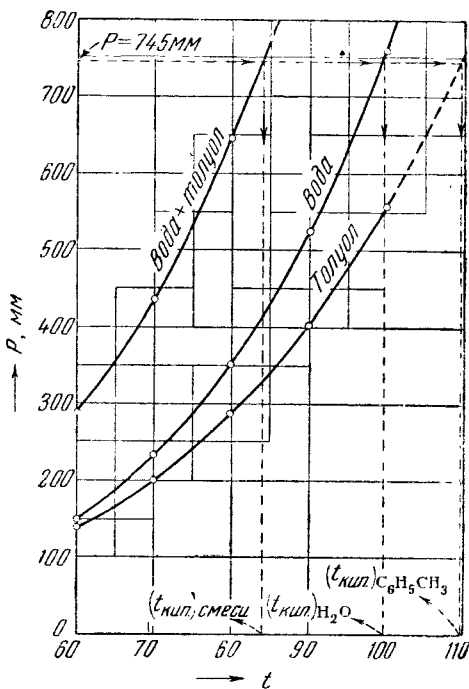


Рис. 57.

Источниками теплоты служат конденсирующийся водяной пар и неконденсирующийся водяной пар, переходящий в приемник дестиллата.

1 кг последнего отдает теплоты

$$\begin{aligned}\Delta H_2' &= (H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^r)_{357,2} = \\ &= 641,2 - 632,8 = 8,4 \text{ ккал/кг}.\end{aligned}$$

1 кг конденсирующегося водяного пара отдает теплоты

$$\Delta H_2'' = (H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^x)_{357,2} = 641,2 - 84 = 557,2 \text{ ккал},$$

где  $(H_{H_2O}^r)_{379,7}$  — теплосодержание насыщенного водяного пара при давлении в 1,3 атм  $(1 + 0,31 \cdot \frac{735}{760})$  [Вук, 23];

$(H_{H_2O}^r)_{357,2}$  и  $(H_{H_2O}^x)_{357,2}$  — теплосодержания насыщенного пара и воды при температуре перегонки.

Так как на 1 кг толуола расходуется

$$\frac{415 \cdot 18,02}{330 \cdot 92,13} = 0,246 \text{ кг водяного пара},$$

то в дестиллат перейдет

$$100 \cdot 0,246 = 24,6 \text{ кг воды}.$$

Поэтому уравнение теплового баланса примет вид

$$\Delta H = 24,6 [(H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^r)_{357,2}] + x [(H_{H_2O}^r)_{379,7} - (H_{H_2O}^x)_{357,2}],$$

где  $x$  — количество пара, конденсирующегося в кубе, — или в соответствии с ранее найденными величинами

$$12624 = 24,6 \cdot 8,4 + x \cdot 557,2,$$

откуда

$$x = \frac{12417,4}{557,2} = 22,3 \text{ кг}.$$

Общий расход пара равен

$$24,6 + 22,3 = 46,9 \text{ кг}.$$

### Задачи

1. При  $t = 67,8$  давление водяного пара равно 212 мм [ТЭС, 5], а давление пара фурфурола ( $C_5H_4O_2$ ) равно 20 мм [С].

Определить давление пара над системой, содержащей 50% фурфурола, если его растворимость в воде при указанной температуре равна 12,1%, а растворимость воды в фурфуроле примерно равна 9,2% (вес.) [ТЭС, 6].

2. На основании результатов решения задачи 1 определить давление пара над растворами, содержащими 1) 40% (вес.) фурфурола и 2) 5% воды ( $t = 67,8$ ).

3. Ответить на вопросы, поставленные в задачах 1 и 2, с помощью диаграммы давление пара — состав смеси.

4. По Б. Б. Кудрявцеву [ЖОХ, 4, 563 (1934)], температуры кипения *м*-ксилола при различных давлениях выражаются следующими данными:

|              |      |       |       |       |       |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ , мм . . | 55,0 | 110,8 | 155,5 | 202,5 | 305,0 |
| $t$ . . . .  | 62,6 | 77,7  | 86,0  | 93,9  | 104,9 |

Давления насыщенного водяного пара равны [С]:

|              |      |      |      |      |      |     |
|--------------|------|------|------|------|------|-----|
| $t$ . . . .  | 34,1 | 41,6 | 51,6 | 66,5 | 83,0 | 100 |
| $P$ , мм . . | 40   | 60   | 100  | 200  | 400  | 760 |

1) При какой температуре будет перегоняться смесь воды с *м*-ксиолом, если в аппарате поддерживается давление 400 мм?

2) На сколько градусов надо понизить температуру для того, чтобы перегонку можно было бы вести под вдвое меньшим давлением?

5. Найти на основании результатов решения задачи 4 содержание *м*-ксилола (в весовых %) в дистиллате при перегонке его с водяным паром при  $P = 400$  мм.

6. Фенол подвергается очистке от примесей путем перегонки с глухим перегретым водяным паром при  $t = 139$  и  $P = 750$  мм.

1) Чему равен расход пара на перегонку 100 кг фенола, если при  $t = 139$  давление паров фенола равно 200 мм [С]; степень насыщения смеси парами фенола равна 0,7?

2) Во сколько раз снизится расход пара, если в системе будет остаточное давление в 200 мм?

7. 1) Определить расход водяного пара в условиях предыдущей задачи, если пары покидают перегонный куб охлажденными до  $121,4^\circ\text{C}$ , когда давление паров фенола равно 100 мм [С].

2) Объяснить полученный результат.

## ГЛАВА IX

# КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОГО ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

### 1. РАСЧЕТ $K$ И $\Delta Z^0$ ПО РАВНОВЕСНЫМ ДАННЫМ

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (\text{IX}, 1)$$

Если считать тепловой эффект реакции  $\Delta H$  постоянным ( $\Delta C_P = 0$ ), то после интегрирования получим

$$\lg K = -\frac{\Delta H}{4,575T} + \text{const} = \frac{A}{T} + B \quad (\text{IX}, 2)$$

или в соответствии с уравнением

$$\Delta Z^0 = -4,575 T \lg K, \quad (\text{IX}, 3)$$

$$\Delta Z^0 = \Delta H + \text{const}' \cdot T. \quad (\text{IX}, 4)$$

В тех случаях, когда известны только значения  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta Z_{298}^0$ , для ориентировочных расчетов служит уравнение

$$\lg K = 0,000733 (\Delta H_{298} - \Delta Z_{298}^0) - \frac{\Delta H_{298}}{4,575T}. \quad (\text{IX}, 5)$$

Для приближенных вычислений можно воспользоваться также линейными уравнениями  $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ , предложенными для некоторых гомологических рядов, или же применить расчет, основанный на аддитивности  $\Delta Z^0$  для различных связей.

В случае точных расчетов в широком интервале температур следует учесть зависимость  $\Delta H$  от  $T$  [см. уравнение (II, 24), стр. 55]; тогда получим

$$\begin{aligned} \lg K = & -\frac{\Delta H_0}{4,575T} + \frac{\Delta a}{1,987} \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \\ & + \frac{\Delta c}{27,45} T^2 - \frac{\Delta c'}{9,150} T^{-2} + T' \end{aligned} \quad (\text{IX}, 6)$$

или в соответствии с уравнением (IX, 3)

$$\Delta Z^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 + \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} + IT, \quad (\text{IX}, 7)$$

причем так же, как и в уравнении (II, 24), величина  $\Delta c$  распределяется на те вещества, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 8), а  $\Delta c'$  — на вещества, теплоемкость которых выражается уравнением (II, 9). Для вычислений необходимо располагать зависимостью  $C_P$  от  $T$  для всех реагентов, хотя бы одним значением  $\Delta H$  (чтобы найти  $\Delta H_0^*$ ) и одним значением  $K$  или  $\Delta Z^0$  (чтобы найти  $I$  или  $I'$ ).

Если известен ряд значений  $K$  при различных температурах и теплоемкости реагентов, то можно воспользоваться уравнением

$$\sum = -4,575 \lg K + 2,303 \Delta a \lg T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{6} \Delta c T^2 - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} = \frac{\Delta H_0}{T} + I, \quad (\text{IX}, 8)$$

которое получается в результате преобразования уравнения (IX, 6). Уравнение (IX, 8) удобно, так как из графика  $\sum = \varphi(T^{-1})$  можно определять одновременно  $\Delta H_0$  и  $I$ .

Для реакций в конденсированных системах уравнение (IX, 7) принимает вид

$$\Delta Z = \Delta H_0^k - \frac{1}{2} \Delta b^k T^2 - \frac{1}{6} \Delta c^k T^3 \quad (\text{IX}, 9)$$

или

$$\Delta Z = \Delta H_0^k - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_P^k dT. \quad (\text{IX}, 10)$$

Значения  $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$  для многих веществ при различных температурах сведены в таблицы\*\*.

\* Совокупность этих величин вводится проще всего, если для данной реакции известна зависимость  $\Delta H = \varphi(T)$ , т. е. уравнение (II, 24). Здесь, как и в других случаях, величина  $\Delta H$  может быть найдена и по табличным данным с помощью уравнения

$$\Delta H_T = \sum[(H_T^0 - H_0^0) + \Delta H_0^0]_{\text{прод.}} - \sum[(H_T^0 - H_0^0) + \Delta H_0^0]_{\text{исх.}},$$

где  $(\Delta H_0^0)_i$  — гипотетический тепловой эффект образования данного реагента при  $T=0$ ;

$(H_T^0 - H_0^0)_i$  — его теплосодержание при температуре  $T$ .

\*\* См., например, А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии, ОНТИ, 1935, стр. 250—282.

Для гомогенных и газовых гетерогенных реакций применяются уравнения Нернста: точное

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0}{4,575T} + \frac{(\Delta C_P)_{\text{const}}}{1,987} \lg T + \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_P)_{\varphi(T)} dT + \Delta j \quad (\text{IX}, 11)$$

и приближенные

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0}{4,575T} + 1,75 \Delta n \lg T + \frac{\Delta b}{9,15} T + \Delta i \quad (\text{IX}, 12)$$

и

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}}{4,575T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i. \quad (\text{IX}, 13)$$

В уравнении (IX, 11)

$(C_P)_{\text{const}}$  — слагаемое  $C_P$ , не зависящее от температуры (для твердых тел оно равно 0);

$(C_P)_{\varphi(T)}$  — температурная функция теплоемкости (член, содержащий эти величины, может быть найден с помощью таблиц функций Эйнштейна [приложение III]);

$j$  — истинная химическая постоянная каждого реагента (для твердых тел она равна 0).

Уравнения (IX, 12) и (IX, 13) содержат условные химические постоянные  $i$ , причем первое из них основано на допущении, что

$$\Delta C_P = 3,5 \Delta n + \Delta b T$$

(где  $\Delta n$  — изменение числа молей при реакции), а второе предполагает, что

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} \quad \text{и} \quad \Delta C_P = \text{const.}$$

Если изучаемая реакция проводится в гальваническом элементе, то для расчета  $\Delta Z^0$  служит уравнение

$$\Delta Z^0 = -23\,066 n E = \Delta H - 23\,066 n T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{IX}, 14)$$

которое получается сочетанием уравнений (III, 24а) и (III, 25а).

В заключение укажем, что в тех случаях, когда для всех реагентов известны значения

$$\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$$

(они определяются на основании спектроскопических данных) и величина  $\Delta H_0^0$ , расчет осуществляется по уравнению

$$\lg K_P = -\frac{1}{4,575} \left[ \Delta \left( \frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right]. \quad (\text{IX}, 15)$$

Величины  $\Delta H_0^0$  и  $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$  для ряда веществ приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

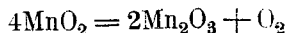
Значения  $-\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$  и  $\Delta H_0^0$  для графита и некоторых газов

| Вещество                                                     | $T$    |        |        |        |        |        |        | $\Delta H_0^0$<br>ккал/моль |
|--------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------|
|                                                              | 298,16 | 400    | 600    | 800    | 1000   | 1200   | 1500   |                             |
| C . . . . .                                                  | 0,5171 | 0,8245 | 1,477  | 2,138  | 2,771  | 3,365  | 4,181  | 0                           |
| CH <sub>4</sub> . . . . .                                    | 36,46  | 38,86  | 42,39  | 45,21  | 47,65  | 49,86  | 52,84  | -15,96                      |
| CO . . . . .                                                 | 40,350 | 42,393 | 45,222 | 47,254 | 48,860 | 50,196 | 51,884 | -27,18                      |
| CO <sub>2</sub> . . . . .                                    | 43,555 | 45,828 | 49,238 | 51,895 | 54,109 | 56,019 | 58,461 | -93,949                     |
| COS . . . . .                                                | 47,39  | 49,81  | 53,50  | 55,37  | 58,75  | 60,79  | 63,40  | -22,2                       |
| CS <sub>2</sub> . . . . .                                    | 48,28  | 50,90  | 54,89  | 57,97  | 60,51  | 62,57  | 65,44  | -3,6                        |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . .                      | 40,01  | 42,29  | 46,38  | 49,50  | 52,14  |        | 57,43  | 53,44                       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .                      | 44,05  | 46,7   | 50,8   | 57,4   | 54,4   |        | 64,2   | 14,51                       |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .                      | 45,25  | 48,20  | 53,06  | 57,28  | 61,12  |        | 69,49  | -16,48                      |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . . . . .                      | 54,3   | 57,6   | 63,3   | 68,3   | 72,9   |        | 82,8   | 8,58                        |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . . . . .                      | 52,83  | 56,62  | 63,13  | 69,00  | 74,44  |        | 86,3   | -19,44                      |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 1-бутен . .                  | 62,0   | 66,3   | 73,9   | 80,6   | 86,8   |        | 100,3  | 5,49                        |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , изо-бутен .                  | 57,0   | 61,6   | 69,4   | 76,3   | 82,5   |        | 95,9   | —                           |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , цис-2-бутен                  | 60,0   | 64,3   | 71,7   | 78,4   | 84,4   |        | 97,5   | 3,65                        |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , транс-2-бу-<br>тен . . . . . | 59,4   | 63,7   | 71,1   | 77,8   | 83,8   |        | 96,9   | 2,70                        |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , н-бутан . .                 | 58,54  | 63,56  | 72,16  | 79,93  | 87,12  |        | 102,65 | -23,25                      |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , изо-бутан .                 | 56,14  | 60,85  | 69,21  | 76,90  | 83,99  |        | 99,54  | -24,52                      |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , н-пентан .                  | 64,19  | 70,32  | 80,89  | 90,51  | 99,37  |        | 118,49 | -27,03                      |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , изо-пентан                  | 64,70  | 70,40  | 80,63  | 90,12  | 98,87  |        | 118,01 | -28,45                      |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , нео-пентан                  | 56,28  | 61,87  | 72,18  | 81,71  | 90,55  |        | 109,96 | -31,07                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .                      | 52,98  | 56,75  | 63,81  | 70,42  | 76,66  |        | 90,60  |                             |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . . . . .                     | 69,86  | 77,12  | 89,69  | 101,15 | 111,68 |        | 134,40 | -31,05                      |
| Cl <sub>2</sub> . . . . .                                    | 45,951 | 48,148 | 51,297 | 53,614 | 55,453 | 56,979 | 0      | 0                           |
| HCl . . . . .                                                | 37,734 | 39,771 | 42,588 | 44,597 | 46,171 | 47,472 | 49,096 | -21,984                     |
| H <sub>2</sub> . . . . .                                     | 24,423 | 26,422 | 29,203 | 31,186 | 32,738 | 34,012 | 35,590 | 0                           |
| H <sub>2</sub> O . . . . .                                   | 37,172 | 39,508 | 42,768 | 45,131 | 47,018 | 48,605 | 50,622 | -57,108                     |
| H <sub>2</sub> S . . . . .                                   | 41,174 | 43,53  | 46,83  | 49,27  | 51,24  | 52,92  | 55,06  | -19,62                      |
| NH <sub>3</sub> . . . . .                                    | 37,989 | 40,380 | 43,826 | 46,450 | 48,634 |        | 53,033 |                             |
| N <sub>2</sub> . . . . .                                     | 38,817 | 40,861 | 43,688 | 45,711 | 47,306 | 48,629 | 50,284 | 21,579                      |
| NO . . . . .                                                 | 42,985 | 45,141 | 48,100 | 50,214 | 51,878 | 53,259 | 54,579 | 0                           |
| O <sub>2</sub> . . . . .                                     | 42,081 | 44,104 | 46,964 | 49,044 | 50,697 | 52,079 | 53,810 | 0                           |
| SO <sub>2</sub> . . . . .                                    | 50,95  | 53,49  | 57,21  | 60,05  | 62,39  | 64,37  | 66,91  | -85,86                      |
| SO <sub>3</sub> . . . . .                                    | 51,94  | 54,81  | 59,31  | 62,98  | 66,12  | 68,87  |        | -22,7                       |
| S <sub>2</sub> . . . . .                                     | 47,242 | 49,379 | 52,437 | 54,688 | 56,479 |        | 59,823 | 0                           |

Во всех рассмотренных случаях можно определить  $\Delta Z^0 = \varphi(T)$  и  $K = \varphi(T)$  комбинированием уравнений реакций, для которых известны соответствующие величины.

### Примеры

1. А. Ф. Капустинский и К. С. Баюшкина [ЖФХ, 11, 77 (1938)] при изучении диссоциации перекиси марганца



получили при  $T = 836$

$$P_{\text{O}_2} = 569,0 \text{ мм}$$

и при  $T = 791$

$$P_{\text{O}_2} = 194,0 \text{ мм.}$$

1) Найти аналитическим методом уравнение (IX, 2).

2) Определить  $\Delta H$  и величину

$$\Delta C_P = 2(C_P)_{\text{Mn}_2\text{O}_3} + (C_P)_{\text{O}_2} - 4(C_P)_{\text{MnO}_2}$$

в интервале 298—836, считая ее постоянной, если

$$\Delta H_{298} = 36\,200 \text{ [ТК, 441]}.$$

3) Вычислить  $P_{818}$  и  $P_{848}$  и сравнить их с экспериментальными величинами, соответственно равными 380,0 и 747,5 мм.

Решение. 1) В данном случае

$$K = K_P = P_{\text{O}_2}.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IX, 2)

$$\lg 569,0 = \frac{A}{836} + B \quad \text{и} \quad \lg 194,0 = \frac{A}{791} + B.$$

Совместным решением двух уравнений находим

$$A = -6867 \quad \text{и} \quad B = 10,969.$$

Следовательно

$$\lg K_P = \frac{-6867}{T} + 10,969.$$

2) В соответствии с уравнением (IX, 2)

$$\frac{-\Delta H}{4,575} = -6867,$$

откуда

$$\Delta H = +4,575 \cdot 6867 = 31\,420$$

и

$$\Delta C_P \approx \frac{31\,420 - 36\,200}{836 - 298} = -8,88.$$



3) По найденным уравнениям

$$\lg P'_{818} = \frac{-6867}{818} + 10,969 = 2,571; \quad P'_{818} = 375,0 \text{ мм.}$$

что отличается от опытной величины на  $1,30\%$ .

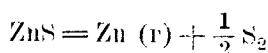
$$\lg P_{848} = \frac{-6867}{848} + 10,969 = 2,875; \quad P_{848} = 749,9 \text{ мм.}$$

что отличается от опытной величины на  $0,30\%$ .

Э. Э. В. Бричке, А. Ф. Капустинский и Б. К. Веселовский [Z. anorg. allg. Chem., **213**, 65 (1933)] изучили равновесие



и, сочетая результаты исследования с константами диссоциации хлористого цинка [ГК, **1**, 136], соляной кислоты [ГК, **1**, 85] и сероводорода [ГК, **1**, 80], нашли константы диссоциации сернистого цинка



|                     |         |         |         |
|---------------------|---------|---------|---------|
| $T$ . . . . .       | 565     | 635     | 1000    |
| $\lg K_P$ . . . . . | -25,287 | -21,310 | -12,526 |

Я. Н. Герасимов и М. М. Соколов [Труды Гинцветмета, Сборник теоретических работ, Металлургиздат, (1934)] изучили восстановление сернистого цинка водородом и на основании этих данных нашли:

|                     |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|
| $T$ . . . . .       | 1173   | 1273   | 1373   |
| $\lg K_P$ . . . . . | -6,552 | -5,958 | -5,377 |

1) Проверить, согласуются ли данные этих исследований между собой.

2) Рассчитать  $K_P$  при  $T = 1100$ .

Решение. 1) Из приведенных в условии данных получаем:

|                            |         |         |         |        |        |        |
|----------------------------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ . | 1,770   | 1,575   | 1,000   | 0,8525 | 0,7855 | 0,7283 |
| $\lg K_P$ . .              | -25,287 | -21,310 | -12,526 | -6,552 | -5,958 | -5,377 |

Затем строим график в координатах  $\lg K_P = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  (рис. 58).

Все точки, кроме одной, удовлетворительно ложатся на прямую. Некоторое занижение  $(K_P)_{1000}$  объясняется, повидимому, неучетом давления пара хлористого цинка, которое при  $T = 1000$  становится значительным [ГК, **3**, 324].

2) Интерполяцией по графику находим, что при  $T = 1100$   
 $\left(\frac{1}{T} = 0,910 \cdot 10^{-3}\right)$

$$\lg K_P \approx -8,5 \quad \text{и} \quad K_P \approx 3,2 \cdot 10^{-9}.$$

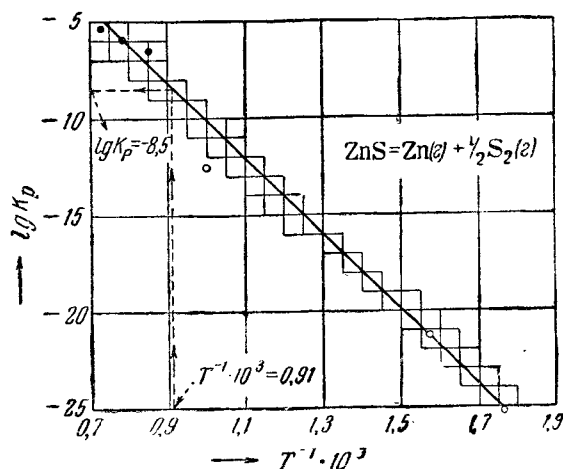


Рис. 58.

3. А. А. Воеводский и К. А. Гольберт [ЖФХ, 10, 831 (1937)],  
 исследовав термическую диссоциацию сульфида серебра, нашли:

|                 |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T$ . . . . .   | 831   | 875   | 880   | 931   | 979   |
| $K_P$ . . . . . | 0,288 | 0,271 | 0,275 | 0,262 | 0,259 |
| $T$ . . . . .   | 981   | 1033  | 1107  | 1136  | 1196  |
| $K_P$ . . . . . | 0,253 | 0,237 | 0,228 | 0,213 | 0,201 |

Вывести, пользуясь методом средних значений, уравнение (IX, 4);  
 оценить точность найденного уравнения.

Решение. Вычисляем по уравнению (IX, 3) значения  $\Delta Z^0$ :

|                        |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| $T$ . . . . .          | 831  | 875  | 880  | 931  | 979  |
| $\Delta Z^0$ . . . . . | 2056 | 2270 | 2257 | 2477 | 2628 |
| $T$ . . . . .          | 981  | 1033 | 1107 | 1136 | 1196 |
| $\Delta Z^0$ . . . . . | 2679 | 2955 | 3252 | 3490 | 3813 |

Суммируя по пяти значений  $\Delta Z^0$  и  $T$ , составляем два уравнения:

$$11\,688 = 5A + B \cdot 4496, \quad 16\,189 = 5A + B \cdot 5453,$$

из которых находим

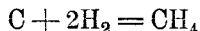
$$B = 4,703 \quad \text{и} \quad A = -1892.$$

Следовательно

$$\Delta Z^\circ = -1892 + 4,703T.$$

Средняя ошибка расчета по найденному уравнению равна  $1,6^\circ_0$ .

4. В результате расчета равновесия реакции



А. В. Фрост предложил следующие значения константы равновесия [Химия твердого топлива, 4, 171 (1933)]: при  $t = 700$

$$K_P = 0,195,$$

при  $t = 750$

$$K_P = 0,1175.$$

Найти тепловой эффект реакции и сравнить с наиболее точной величиной  $\Delta H_{1000} = -21430$  [В, 425].

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 2)

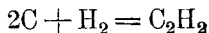
$$\lg \frac{0,1175}{0,195} = \frac{\Delta H}{4,575} \left( \frac{1}{973,2} - \frac{1}{1023,2} \right),$$

откуда

$$\Delta H = \frac{[(-0,92996) - (-0,70997)] \cdot 4,575 \cdot 973,2 \cdot 1023,2}{50} = -20040,$$

что отличается от наиболее точной величины на  $1390$  кал, т. е. на  $6,5^\circ_0$ .

5. Для реакции



$\Delta H_{700} = 53787$ , причем тепловой эффект с температурой меняется примерно линейно ( $\sim -1,57$  кал/град) [В, 430]:  $\lg (K_P)_{700} = -13,8925$  [В, 464].

1) Вычислить с помощью уравнения (IX, 2)  $\lg (K_P)_{1500}$ ; принять, что в тех случаях, когда тепловой эффект подвержен линейному изменению, величине  $\Delta H$  в указанном уравнении отвечает температура

$$T = T_1 T_2 \frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{T_2 - T_1}.$$

Величину, полученную в результате расчета, сравнить со справочной величиной  $\lg (K_P)_{1500} = -5,0134$  [В, 465].

2) Результат расчета сопоставить с результатом вычисления непосредственно по уравнению (IX, 2).

Решение. Определяем температуру, при которой надо взять тепловой эффект:

$$T = 700 \cdot 1500 \cdot 2,303 \frac{\lg \frac{1500}{700}}{1500 - 700} = 1000.$$

В соответствии с приведенными в условии данными

$$\Delta H_{1000} = 53\,787 + 300(-1,57) = 53\,316.$$

По уравнению (IX, 2)

$$\lg(K_P)_{1500} - (-13,8925) = \frac{53\,316}{4,575} \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{1500} \right),$$

откуда

$$\lg(K_P)_{1500} = -13,8925 + 8,8792 = -5,0133,$$

что отвечает ничтожно малой погрешности в величине  $\Delta Z_{1500}^0$  ( $-4,575 \cdot 1500 \cdot 0,0001 = -0,7$  кал).

2) Найдем  $\Delta H$  по уравнению (IX, 2):

$$-5,0134 - (-13,8925) = \frac{\Delta H}{4,575} \left( \frac{1}{700} - \frac{1}{1500} \right),$$

откуда

$$\Delta H = \frac{8,8791 \cdot 4,575 \cdot 700 \cdot 1500}{800} = 53\,315.$$

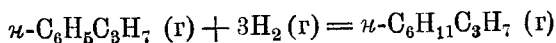
Будем считать, что это значение  $\Delta H$  отвечает

$$T = \frac{700 + 1500}{2} = 1100;$$

так как точная величина  $\Delta H_{1100} = 53\,151$  [В, 430], то разница составит 164 кал.

6. Стандартные теплоты образования газообразных пропиленбензола и пропилициклогексана соответственно равны 1870 и  $-46\,220$  кал/моль [В, 435], а стандартные изобарные потенциалы этих веществ соответственно равны 32810 и 11330 кал/моль [В, 457, 482].

Найти  $\lg K_P$  реакции гидрирования



при  $t = 287$ .

Результат расчета сопоставить с опытной величиной, равной  $-0,955$  [А. А. Введенский, С. Г. Винникова, В. Р. Жаркова и Б. М. Фундылер, ЖОХ, 2, 718 (1933)].

Решение. Для рассмотренной реакции

$$\Delta H_{298} = -46\,220 - 1870 = -48\,090$$

и

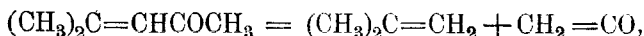
$$\Delta Z_{298}^0 = 11\,330 - 32\,810 = -21\,480.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IX, 5)

$$\begin{aligned} \lg(K_P)_{560} &= 0,000733 [-48\,090 - (-21\,480)] - \frac{48\,090}{4,575 \cdot 560,2} = \\ &= -19,505 + 18,764 = -0,741. \end{aligned}$$

Удовлетворительное совпадение с опытной величиной обусловлено сравнительно небольшим перепадом температур ( $\Delta t = 262$ ).

7. Найти уравнение (IX, 3) и рассчитать  $\Delta Z_{900}^\circ$  для равновесия реакции распада кетонов до кетенов.



если по В. Б. Фальковскому [ЖОХ, 18, 1639 (1948)] значения изобарных потенциалов связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{C}$  равны следующим величинам:

|                                                   |      |      |      |
|---------------------------------------------------|------|------|------|
| $T$ . . . . .                                     | 298  | 500  | 700  |
| $\Delta Z_{\text{C}=\text{C}}^\circ$ , ккал . . . | 22,6 | 21,2 | 19,6 |
| $\Delta Z_{\text{C}-\text{C}}^\circ$ " . . .      | 6,4  | 9,2  | 11,9 |

Решение. Для данной реакции

$$\Delta Z^\circ = \Delta Z_{\text{C}=\text{C}}^\circ - 2\Delta Z_{\text{C}-\text{C}}^\circ.$$

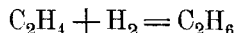
Поэтому

$$\Delta Z_{298}^\circ = 9,8; \quad \Delta Z_{500}^\circ = 2,8; \quad \Delta Z_{700}^\circ = -4,2.$$

Так как при изменении температуры на каждые  $100^\circ$   $\Delta Z^\circ$  изменяется на 3500 ккал, то

$$\Delta Z^\circ = 20\,300 - 35T \quad \text{и} \quad \Delta Z_{900}^\circ = -11\,200.$$

8. При изучении реакции гидрирования этилена



были получены следующие результаты [В, 321]:

|                 |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ . . . . .   | 400   | 450   | 500   | 600   | 650   | 700   |
| $\lg K_P$ . . . | 3,824 | 3,119 | 2,500 | 1,500 | 1,076 | 0,708 |

Стандартные теплоты образования  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  соответственно равны 12 426 и  $-20\,236$  [В, 426, 424].

Найти уравнение (IX, 7) и вычислить  $\Delta Z_{298}^\circ$ , если по А. А. Введенскому [В, 50, 48]

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,744 + 0,2774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,08 + 31,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,62 + 42,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 13,9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Результаты решения сопоставить с наиболее точными данными по стандартным изобарным потенциалам этана ( $-7860$ ) [В, 448] и этилена (16 282) [В, 453].

Решение. Вычисляем коэффициенты  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta H_{298}$ :

$$\Delta a = 1,62 - (2,08 + 6,744) = -7,204,$$

$$\Delta b = [42,1 - (31,1 + 0,2774)] \cdot 10^{-3} = 10,723 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = \{-13,9 - [(-10,66) + 0,1956] \cdot 10^{-6}\} = -3,4356 \cdot 10^{-6},$$

$$\Delta H_{298} = -20\,236 - 12\,496 = -32\,732.$$

Определяем  $\Delta H_0$ : в соответствии с уравнением (II, 24)

$$\begin{aligned} -32\,732 = \Delta H_0 - 7,204 \cdot 298,2 + \\ + 5,3615 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 - 1,1452 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3, \end{aligned}$$

откуда

$$\Delta H_0 = -32\,732 + 2148 - 477 + 30 = -31\,031.$$

Поэтому уравнение (IX, 7) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta Z^0 = -31\,031 + 16,59 T \lg T - 5,3615 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0,5726 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + IT. \end{aligned}$$

Для определения  $I$  вычисляем по уравнению (IX, 3) значения  $\Delta Z^0$  при всех температурах:

|              |         |         |       |       |       |       |
|--------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| $T$          | 673,2   | 723,2   | 773,2 | 873,2 | 923,2 | 973,2 |
| $\Delta Z^0$ | -11 780 | -10 320 | -8843 | -5992 | -4545 | -3152 |

По уравнению  $\Delta Z^0 = \varphi(T)$  находим следующие значения  $y$ :

|     |        |        |        |        |        |        |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T$ | 673,2  | 723,2  | 773,2  | 873,2  | 923,2  | 973,2  |
| $I$ | -14,97 | -15,22 | -15,39 | -15,39 | -16,04 | -16,25 |

Среднее значение  $I = -15,62$ .

Следовательно

$$\begin{aligned} \Delta Z^0 = -31\,031 + 16,59 T \lg T - 5,3615 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0,5726 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 15,62 T \end{aligned}$$

и

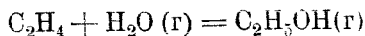
$$\begin{aligned} \Delta Z_{298}^0 = -31\,031 + 16,59 \cdot 298,2 \cdot 2,47451 - 5,3615 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \\ + 0,5726 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 - 15,62 \cdot 298,2 = \\ = -31\,031 + 12\,242 - 477 + 15 - 4658 = -23\,909. \end{aligned}$$

По табличным данным

$$\Delta Z_{298}^0 = -7860 - 16\,282 = -24\,142,$$

что отличается от вычисленной величины на 233 кал, т. е. на 1%.

9. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции гидратации этилена:



выражается следующими данными [В, 382]:

|          |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T$      | 653   | 418   | 448   | 473   | 498   | 523   |
| $-\lg K$ | 2,971 | 1,168 | 1,444 | 1,783 | 1,971 | 2,174 |
| $T$      | 448   | 473   | 498   | 523   | 548   |       |
| $-\lg K$ | 1,533 | 1,765 | 2,007 | 2,202 | 2,417 |       |
| $T$      | 423   | 593   | 623   | 651   |       |       |
| $-\lg K$ | 1,310 | 2,728 | 2,827 | 2,900 |       |       |

(Отделены величины, найденные одними и теми же исследователями.)

1) Найти уравнение (IX, 7), если по А. А. Введенскому

$$(C_P)_{C_2H_5OH}^T = 2,16 + 49,7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15,53 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ [В, 50]},$$

$$(C_P)_{C_2H_4} = 2,08 + 31,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ [В, 48]},$$

$$(C_P)_{H_2O}^T = 7,55 + 1,3523 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8658 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ [В, 50]}.$$

Для расчета воспользоваться уравнением (IX, 8).

2) Найти  $\Delta H_{298}$ .

Решение. 1) По приведенным в условии данным вычисляем

$$\Delta a = 2,16 - (2,08 + 7,55) = -7,47,$$

$$\Delta b = [49,7 - (31,1 + 1,3523)] \cdot 10^{-3} = 17,2477 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta c = \{-15,53 - [(-10,66) + 0,8658]\} \cdot 10^{-6} = -5,7358 \cdot 10^{-6}.$$

Поэтому уравнение (IX, 8) примет вид

$$\begin{aligned} \sum &= -4,575 \lg K + 2,303 (-7,47) \lg T + \frac{1}{2} 17,2477 \cdot 10^{-3} \cdot T + \\ &+ \frac{1}{6} (-5,7358) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 = \frac{\Delta H_0}{T} + I \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} -4,575 \lg K - 17,203 \lg T + 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,95597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 = \\ = \frac{\Delta H_0}{T} + I. \end{aligned}$$

По последнему уравнению получаем:

|               |          |          |          |          |          |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\frac{1}{T}$ | 0,001531 | 0,002392 | 0,002232 | 0,002114 | 0,002008 |
| $\Sigma$      | -29,61   | -36,31   | -35,33   | -33,99   | -33,34   |
| $\frac{1}{T}$ | 0,001912 | 0,002232 | 0,002114 | 0,002008 | 0,001912 |
| $\Sigma$      | -32,57   | -34,92   | -34,07   | -33,16   | -32,44   |
| $\frac{1}{T}$ | 0,001825 | 0,002364 | 0,001686 | 0,001605 | 0,001536 |
| $\Sigma$      | -31,62   | -35,71   | -30,45   | -30,14   | -29,92   |

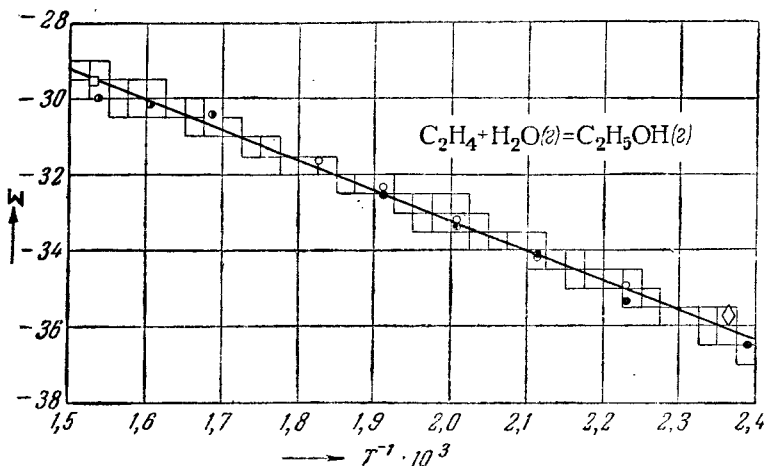


Рис. 59.

На основании этих данных строим график  $\Sigma = \varphi(T)$  (рис. 59), по которому находим

$$\Delta H_0 = \frac{5,9 \cdot 10^3}{0,75} = -7870 \quad \text{и} \quad I = -17,5;$$

поэтому

$$\Delta Z^0 = -7870 + 7,47T \ln T - 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0,956 \cdot 10^{-6} T^3 - 17,5T.$$

2) Рассчитываем  $\Delta H_{298}$ : так как

$$\Delta H = -7870 - 7,47T + 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,912 \cdot 10^{-6} \cdot T^3,$$

то

$$\Delta H_{298} = -7870 - 7,47 \cdot 298,2 + 8,6238 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 - \\ - 1,912 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 = -9382.$$



10. На основании приведенных ниже данных, заимствованных из справочных таблиц, вычислять  $\Delta Z_{298}$  и построить кривые  $\Delta H$ ,  $\Delta Z = \varphi(T)$  для реакции



если  $\Delta H_{298} = -38\,770$  [ТК, 438].

| $T$ | Fe                |                                             | S (ромб.)         |                                             | $\frac{1}{3} \text{ FeS}_2$ |                                             |
|-----|-------------------|---------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
|     | $\int_0^T C_P dT$ | $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ | $\int_0^T C_P dT$ | $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ | $\int_0^T C_P dT$           | $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ |
| 20  | 0,20              | 0,07                                        | 4,57              | 1,68                                        | 0,08                        | 0,02                                        |
| 50  | 8,04              | 2,64                                        | 44,5              | 28,2                                        | 2,73                        | 0,92                                        |
| 100 | 87,7              | 36,0                                        | 168               | 144                                         | 42,5                        | 14,7                                        |
| 200 | 496               | 297                                         | 556               | 592                                         | 323                         | 161                                         |
| 250 | 769               | 526                                         | 801               | 908                                         | 534                         | 306                                         |
| 280 | 946               | 691                                         | 958               | 1112                                        | 672                         | 415                                         |
| 290 | 1007              | 750                                         | 1012              | 1197                                        | 720                         | 455                                         |
| 300 | 1069              | 812                                         | 1067              | 1274                                        | 769                         | 496                                         |
| 320 | 1195              | 941                                         | 1178              | 1434                                        | 867                         | 586                                         |

Решение. Интерполированием по приведенным выше данным находим

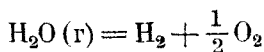
$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= \Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT = \\ &= -38\,770 - [3 \cdot 759 - (1056 + 2 \cdot 1056)] = -37\,880. \end{aligned}$$

Затем по уравнению (IX, 10) вычисляем

$$\Delta Z_{298} = -37\,880 - [3 \cdot 488 - (800 + 2 \cdot 1259)] = -36\,030.$$

Проведя с помощью табличных величин такой же расчет при других температурах, получаем зависимость  $\Delta H$  и  $\Delta Z$  от  $T$  (рис. 60).

11. С помощью уравнений (IX, 11), (IX, 12) и (IX, 13) рассчитать равновесие реакции



при  $T = 1000, 1500, 2000, 2500$  и  $3000$  по следующим данным:

| Вещество         | $j$    | $i$ | $\theta$         | $C_p$                                                                |
|------------------|--------|-----|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub>   | -3,357 | 1,6 | 6130             | $6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} \cdot T$                                  |
| O <sub>2</sub>   | 0,533  | 2,8 | 2224             | $6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,770 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ |
| H <sub>2</sub> O | -1,775 | 3,6 | 2290, 5730, 5510 | $8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,34 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$   |

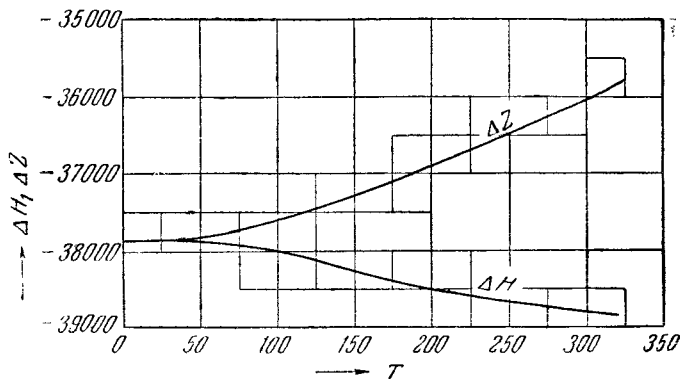


Рис. 60.

Тепловой эффект реакции при  $t = 25$  равен 57 798.

Решение. 1) Величину  $\Delta H_0$  вычисляем по уравнению (II, 24).

Так как  $T$  мало, то значения  $\frac{\theta}{T}$  очень велики и последний член уравнения (II, 13) ничтожен; поэтому уравнение  $\Delta H = \varphi(T)$  примет вид

$$\Delta H_{298} = \Delta H_0 + 298,2 \Delta C_p$$

или

$$57\,798 = \Delta H_0 + 298,2 (6,96 + 0,5 \cdot 6,96 - 7,95),$$

откуда

$$\Delta H_0 = 57\,056.$$

Второй член уравнения (IX, 11) равен  $1,253 \lg T$ . Третий член, содержащий алгебраическую сумму интегралов

$$\int_0^T \frac{dT}{T} \int_0^T (C_p)_{\varphi(T)} dT,$$

вычисляем по данным, приведенным в приложении III. Последний член уравнения

$$\Delta j = [(-3,357) + 0,5 \cdot 0,533] - (-1,775) = -1,315.$$

Таким образом, для процесса диссоциации водяного пара уравнение (IX, 11) примет вид

$$\begin{aligned} \lg K_P = & -\frac{12471}{T} + 1,253 \lg T + \frac{1}{4,575} \left\{ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{6130}{T} \right) dT + \right. \\ & + \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{2224}{T} \right) dT - \left[ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{2290}{T} \right) dT + \right. \\ & \left. \left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{5370}{T} \right) dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{5510}{T} \right) dT \right] \right\} - 1,315. \quad (a) \end{aligned}$$

Значения интегралов определяем по приложению III. Так, например, при  $T = 1000$  величина

$$\left( \frac{\Theta}{T} \right)_{0_2} = 2,224$$

и

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left( \frac{2224}{T} \right) dT = 0,228.$$

2) Выражения  $(C_P)_{\frac{1}{2}} = \varphi(T)$  приводим к виду уравнения

$$C_P = 3,5 + bT.$$

Для пересчета выбираем  $T = 1000$ ; тогда получаем

$$b = \frac{(C_P)_{1000} - 3,5}{1000}.$$

Вычислив  $b$  для  $H_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O(g)$ , получаем:

$$(C_P)_{H_2} = 3,5 + 3,93 \cdot 10^{-3} \cdot T,$$

$$(C_P)_{O_2} = 3,5 + 4,74 \cdot 10^{-3} \cdot T,$$

$$(C_P)_{H_2O}^g = 3,5 + 6,21 \cdot 10^{-3} \cdot T.$$

Тогда по уравнению  $\Delta H = \varphi(T)$

$$\Delta H_0 = 57798 - 3,5 \cdot 0,5 \cdot 298,2 -$$

$$- 0,5(3,93 + 0,5 \cdot 4,74 - 6,21) \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 = 57272.$$

Уравнение (IX, 12) в соответствии с приведенными в условии данными принимает вид

$$\lg K_P = -\frac{12519}{T} + 0,875 \lg T + 0,009836 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,6. \quad (6)$$

3) Уравнение (IX, 13) примет вид

$$\lg K_P = -\frac{12\,633}{T} + 0,875 \lg T - 0,6. \quad (в)$$

Результаты расчета по найденным уравнениям приведены ниже.

| $T$ . . . . .          | 1000  | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 |
|------------------------|-------|------|------|------|------|
| $-\lg K_P$             |       |      |      |      |      |
| по уравнению (а) . . . | 10,05 | 5,72 | 3,53 | 2,24 | 1,34 |
| " " (б) . . .          | 10,50 | 6,18 | 3,99 | 2,66 | 1,76 |
| " " (в) . . .          | 10,61 | 6,24 | 4,03 | 2,68 | 1,77 |
| " " (в') . . .         | 10,13 | 5,76 | 3,55 | 2,20 | 1,29 |
| " опытными данными . . | 10,06 | 5,73 | 3,52 | 2,21 | 1,31 |

В пятой строке указаны данные, полученные по уравнению (в) с  $\Delta i = -0,12$ . В последней строке даны наиболее точные величины, сравнение с которыми дает среднюю погрешность: 0,9% по уравнению (а), 15,5% по уравнению (б) и 17% по уравнению (в). Замена (в')  $\Delta i = -0,6$  на  $-0,12$  дает хорошие результаты (средняя ошибка понижается до 0,8%).

12. А. Ф. Капустинский и И. А. Маколкин [Acta physikochim. URSS, 10, 245 (1939)] нашли, что для цепи, в которой протекает реакция



зависимость э. д. с. от температуры выражается уравнением

$$E = 0,28501 - 0,3325 \cdot 10^{-3}(t - 25) + 6,15 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2.$$

Я. И. Герасимов и Б. П. Беринг [ГК, 2, 164], проведя реакцию восстановления PbS водородом, получили:

|                         |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| $t$ . . . . .           | 806   | 896   | 998   |
| $\frac{1}{K}$ . . . . . | 0,039 | 0,082 | 0,176 |

1) Найти зависимость  $\Delta Z^0$  от  $T$  и  $\Delta Z_{298}^0$ .

2) Согласуются ли приведенные экспериментальные данные друг с другом?

Для расчета воспользоваться данными примера 5 (стр. 58).

Решение. 1) В соответствии с уравнением (IX, 8) и данными, найденными при решении указанного примера,

$$I = -4,575 \lg K + 2,303 \cdot 3,48 \lg T + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{19\,990}{T}.$$

Для  $T = 1079$  ( $t = 806$ )

$$\begin{aligned} I &= -4,575 \lg \frac{1}{0,039} + 8,014 \lg 1079 + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 1079 + \frac{19\,990}{1079} = \\ &= -6,446 + 24,307 + 0,8362 + 18,526 = 37,22. \end{aligned}$$

Для  $T = 1169$  ( $t = 896$ )

$$I = -4,575 \lg \frac{1}{0,082} + 8,014 \lg 1169 + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 1169 + \frac{19\,990}{1169} = -37,62.$$

Для  $T = 1271$  ( $t = 998$ ):

$$I = -4,575 \lg \frac{1}{0,176} + 8,014 \lg 1271 + 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 1271 + \frac{19\,990}{1271} = 38,14.$$

Среднее значение  $I = 37,66$ .

Следовательно

$$\Delta Z^0 = -19\,990 - 8,014 \lg T - 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 37,66T.$$

2) Вычисляем  $\Delta Z_{298}^0$  для взаимодействия с Рб (т); для этого определяем  $\Delta Z_{600,5}^0$ , так как при  $T = 600,5$  твердый свинец находится в равновесии с жидким свинцом:

$$\Delta Z_{600,5}^0 = -19\,990 - 8,014 \cdot 600,5 \cdot 2,77851 - 0,775 \cdot 10^{-3} \cdot 600,5^2 + 37,66 \cdot 600,5 = -11\,030.$$

Пользуясь значением  $\Delta H = \varphi(T)$  для реакции с твердым свинцом (см. решение указанного примера)

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

получаем для этой реакции

$$\Delta Z^0 = -19\,040 - 10,502T \lg T + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + IT.$$

Константа интегрирования  $I'$  определяется с помощью величины  $\Delta Z_{600,5}^0 = -11\,030$ :

$$-11\,030 = -19\,040 - 10,502 \cdot 600,5 + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot 600,5^2 + 600,5I',$$

откуда

$$I' = 23,68.$$

Следовательно

$$\Delta Z^0 = -19\,040 - 10,502T \lg T + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 23,68T$$

и

$$\Delta Z_{298}^0 = -19\,040 - 10,502 \cdot 298,2 \cdot 2,47451 + 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + 23,68 \cdot 298,2 = -15\,090.$$

На основании данных, полученных А. Ф. Капустинским и И. А. Маколкиным

$$\Delta Z_{293}^0 = -23\,066 \cdot 2 \cdot 0,28501 = -13\,150.$$

Результат расчета указывает на то, что данные обоих исследований достаточно соответствуют друг другу.

13. На основании приведенных ниже данных [В, 446] для реакций



и



найти константу равновесия реакции



при  $T = 400, 800$  и  $1200$ , если

|                                    |        |        |        |
|------------------------------------|--------|--------|--------|
| $T$ . . . . .                      | 400    | 800    | 1200   |
| $\Delta Z_{\text{I}}^0$ . . . . .  | -35007 | -43677 | -52153 |
| $\Delta Z_{\text{II}}^0$ . . . . . | -94325 | -94539 | -94661 |

Решение. В соответствии с тем, что

$$\begin{aligned} (\text{III}) &= 2(\text{I}) - (\text{II}), \\ \Delta Z_{\text{III}}^0 &= 2 \cdot \Delta Z_{\text{I}}^0 - \Delta Z_{\text{II}}^0. \end{aligned}$$

Значения  $\Delta Z_{\text{III}}^0$  и  $\lg(K_P)_{\text{III}}$  приведены ниже:

|                                     |                        |                       |       |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------|
| $T$ . . . . .                       | 400                    | 800                   | 1200  |
| $\Delta Z_{\text{III}}^0$ . . . . . | +24 311                | +7185                 | -9645 |
| $(K_P)_{\text{III}}$ . . . . .      | $5,192 \cdot 10^{-14}$ | $1,088 \cdot 10^{-2}$ | 57,13 |

14. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников [ГК, 2, 155] составили уравнения для расчета  $\Delta Z^0$  реакций образования хлористого свинца из твердого свинца

$$\Delta Z^0 = 85\,204 - 8,283T \ln T + 3,612 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,98 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 24,01T$$

и из жидкого свинца

$$\begin{aligned} \Delta Z^0 &= 83\,072 - 9,353T \ln T + 1,412 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ &\quad + 5,85 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 51,2T. \end{aligned}$$

Найти уравнение  $\lg K = \varphi(T)$  для процесса

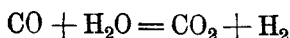


Решение. Вычитая из второго уравнения первое, получим  
 $\Delta Z^\circ = -2132 - 1,070 T \ln T - 2,200 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8,83 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 27,19 T$   
 или в соответствии с уравнением (IX, 3)

$$\lg K = \frac{466}{T} - 0,539 \lg T - 0,481 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,93 \cdot 10^{-6} T^2 + 5,943.$$

### Задачи

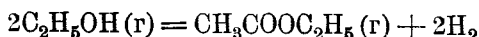
#### 1. Константа равновесия реакции



при  $T = 1100^\circ$  уменьшается примерно на  $0,32\%$  на  $1^\circ$ .

Рассчитать приближенную величину теплового эффекта реакции. Оценить точность расчета, если при  $T = 1100$  теплоты образования окиси углерода, воды и уголекислоты соответственно равны  $-26\,909$ ,  $-59\,384$  и  $-94\,364$  кал/моль [В].

2. А. А. Введенский, П. Я. Иванников, В. А. Некрасова [ЖОХ, 19, 1094 (1949)], изучив равновесие дегидрирования спирта

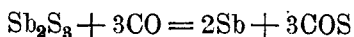


в интервале  $181-202^\circ\text{C}$ , предложили приближенное уравнение

$$\lg K_P = -\frac{2100}{T} + 4,66.$$

Найти стандартную теплоту образования эфира, если стандартная теплота образования спирта равна  $-56\,510$  [ТК].

3. Э. В. Брицке и М. В. Зайцев [Минеральное сырье, 5, 816 (1930)] исследовали равновесие



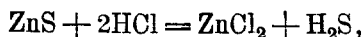
и получили следующие данные:

|                 |         |        |        |
|-----------------|---------|--------|--------|
| $T$ . . . . .   | 1093    | 1195   | 1297   |
| $K_P$ . . . . . | 0,01205 | 0,0150 | 0,0208 |

1) Найти графическим путем уравнение (IX, 2).

2) Найти температуру, при которой  $K_P = 0,30$ .

4. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и Б. К. Веселовский [ЖФХ, 1, 77 (1934)], изучив равновесие



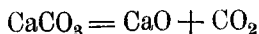
нашли следующие значения констант равновесия:

|                 |      |      |
|-----------------|------|------|
| $t$ . . . . .   | 294  | 362  |
| $K_P$ . . . . . | 1,14 | 1,67 |

Найти графическим путем  $\Delta H$  в указанном интервале температур.

5. Давление диссоциации углекислого кальция при  $t_1 = 892$  равно 626, а при  $t_2 = 910$  775 мм [Д. Заврезов, ЖРФХО, 41, 34 (1909)].

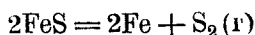
Определить теплоту реакции



и сопоставить с расчетом по уравнению, найденному при решении задачи 7 (стр. 61).

О чем свидетельствует результат этого сопоставления?

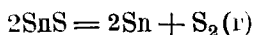
6. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский [ЖРФХО, 62, 2883 (1930)] в результате исследования диссоциации различных сульфидов предложили для реакции



уравнение

$$\lg P_{\text{S}_2} = -\frac{14\,330}{T} + 5,8$$

и для реакции

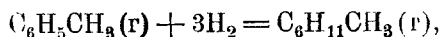


уравнение \

$$\lg P_{\text{S}_2} = -\frac{15\,430}{T} + 8,1.$$

Какое количество сернистого олова необходимо было бы получить из олова и серы для того, чтобы разложить 1 кг сернистого железа? Потери теплоты принять равными 30%.

7. А. А. Введенский, С. Г. Винникова, В. Р. Жаркова и Б. М. Фундылер [ЖОХ, 2, 718 (1933)], исследовав при  $P = 1$  реакцию гидрирования толуола

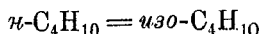


нашли

$$(K_P)_{555} = 0,646.$$

Рассчитать  $(K_P)_{503,3}$  и сравнить с экспериментальной величиной, указанной теми же авторами и равной 1,312. Стандартные теплоты образования газообразных толуола и метилциклогексана соответственно равны 11 950 и -36 990 [В].

8. Для реакции изомеризации



$$\Delta H_{298} = -1640 \text{ и } \Delta Z_{298}^0 = -542 \text{ [В]}.$$

Вычислить  $K_P$  при  $t = 150$  и сравнить с величиной 1,7, найденной из опытных данных [Б. Л. Молдавский, Т. В. Низовкина, ЖОХ, 9, 1652 (1939)].

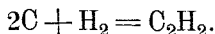


9. Для расчета  $\Delta Z^0$  образования ацетиленовых углеводородов было предложено приближенное линейное уравнение (IX,4)

$$\Delta Z^0 = 70\,425 - 8633n + 26,09nT - 67,5T,$$

где  $n$  — число атомов углерода.

Найти  $\lg(K_P)_{1000}$  для реакции



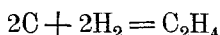
Результат расчета сопоставить со значением  $-8,993$ , вычисленным А. В. Фростом [Труды завода „Химгаз“, № 2, 98(1934)].

10. Пользуясь следующими значениями  $\Delta Z^0$  для связей C=C и C—H

$$\Delta Z^0_{C=C} = 28\,024 + 2,75T \ln T - 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,80 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 24,86T,$$

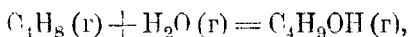
$$\Delta Z^0_{C-H} = -3344,5 + 2,97T \ln T - 2,25 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,188 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 13,68T,$$

рассчитать  $\Delta Z^0_{1000}$  для реакции



и сопоставить с наиболее точным значением, равным 28 249 [В].

11. Определить  $(K_P)_{500}$  для реакции



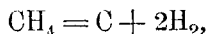
если при  $T = 500$

$$(\Delta H_{061})_{H_2O} \approx -52,3 \text{ [В]},$$

и по В. Б. Фальковскому [ЖОХ, 18, 1639 (1948)]

$$\Delta Z^0_{C-C} = 9,2, \quad \Delta Z^0_{C=C} = 21,2, \quad \Delta Z^0_{C-H} = -1,2, \quad \Delta Z^0_{C-OH} = -30,1 \text{ ккал.}$$

12. 1) Найти уравнения (IX, 6) и (IX, 7) для реакции



если

$$\lg(K_P)_{1000} = 0,988, \quad \Delta H_{500} = 19\,302 \text{ [В]},$$

и по А. А. Введенскому

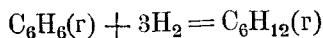
$$(C_P)_C = -2,01 + 134,9 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{H_2} = 6,744 + 2,774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{CH_4} = 4,4 + 154,245 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,686 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

2) С помощью найденных уравнений вычислить  $\lg (K_P)_{500}$  и сопоставить с величинами  $-3,31 \div (-3,50)$  [В].

13. В. Р. Жаркова и А. В. Фрост [ЖОХ, 2, 534 (1932)] исследовали равновесие реакции гидрирования бензола в циклогексан



при  $P=1$  в интервале  $223-276^\circ\text{C}$  и предложили уравнение

$$\lg K_P = \frac{9590}{T} - 9,9194 \lg T + 0,002285T + 8,565.$$

Найти уравнение  $\Delta H = \varphi(T)$  и рассчитать  $\Delta H_{298}$ . Сравнить результаты расчета стандартного теплового эффекта по равновесным данным и по теплотам образования. Стандартные теплоты образования газообразного бензола и газообразного циклогексана соответственно равны 19 820 и 29 430 кал [В].

14. Ниже дается сводка констант равновесия реакции гидрирования бензола



в интервале  $230-280^\circ\text{C}$  [В, 331]:

|               |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T$ . . . .   | 503   | 523   | 530   | 534   | 541   | 548   | 553   |
| $K_P$ . . . . | 2,013 | 1,101 | 0,865 | 0,757 | 0,550 | 0,218 | 0,210 |

Найти с помощью уравнения (IX,8) уравнения (IX,6) и (IX,7) и вычислить  $\Delta H_{298}$ , если по А. А. Введенскому [В]

$$(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_6} = -5,04 + 95,63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 40,60 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,774 + 0,2774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = -7,701 + 125,675 \cdot 10^{-3} \cdot T - 41,584 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ [К, 520]}.$$

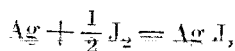
Наиболее точное значение  $\Delta H_{298} = -49\,250$  [В].

15. Найти с помощью уравнения (IX,9) температуру превращения ромбической серы в моноклиническую, если для этого процесса

$$\Delta H = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4} \cdot T^2.$$

Результат расчета сопоставить с опытной величиной, равной  $368,6^\circ\text{K}$ .

16. На основании приведенных ниже данных, заимствованных из справочных таблиц, вычислить  $\Delta Z_{298}$  для реакции

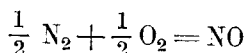


если  $\Delta H_{298} = -15\,100$ .

| Ag                |                                             |                   | $\frac{1}{2} \text{J}_2$                    |                   |                                             | $\frac{1}{2} \text{AgJ}$ |                                             |
|-------------------|---------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------|
| $\int_0^T C_P dT$ | $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ | $\int_0^T C_P dT$ | $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ | $\int_0^T C_P dT$ | $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ | $\int_0^T C_P dT$        | $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ |
| 20 1,84           | 0,61                                        | 11                | 5                                           | 14                | 8                                           |                          |                                             |
| 50 47,0           | 19,6                                        | 124               | 78                                          | 99                | 79                                          |                          |                                             |
| 100 243           | 154                                         | 390               | 379                                         | 366               | 342                                         |                          |                                             |
| 200 785           | 722                                         | 973               | 1368                                        | 926               | 1243                                        |                          |                                             |
| 250 1077          | 1164                                        | 1287              | 1989                                        | 1234              | 1820                                        |                          |                                             |
| 280 1257          | 1449                                        | 1482              | 2391                                        | 1421              | 2198                                        |                          |                                             |
| 290 1316          | 1546                                        | 1548              | 2530                                        | 1485              | 2328                                        |                          |                                             |

Для расчета воспользоваться уравнением (IX,10).

17. Рассчитать с помощью уравнения (IX,11)  $\lg K_P$  для реакции

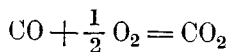


при  $T = 2000^\circ \text{K}$ , если

$$\Delta H_{298} = 21\,600; \quad \Theta_{\text{N}_2} = 3350; \quad \Theta_{\text{O}_2} = 2224; \quad \Theta_{\text{NO}} = 2705;$$

$$j_{\text{N}_2} = 0,55; \quad j_{\text{N}_2} = -0,153 \quad \text{и} \quad j_{\text{O}_2} = 0,547.$$

18. Рассчитать по уравнению (IX,12)  $\lg K_P$  для реакции



в интервале  $300-1500^\circ \text{T}$  (через каждые  $300^\circ$ ), если

$$\Delta H_{298} = -67\,636, \quad i_{\text{CO}_2} = 3,2; \quad i_{\text{CO}} = 3,5; \quad i_{\text{O}_2} = 2,8$$

и при  $t = 900$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 12,678; \quad (C_P)_{\text{CO}} = 7,787 \quad \text{и} \quad (C_P)_{\text{O}_2} = 8,212.$$

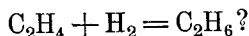
Результаты расчета сопоставить с приведенными ниже величинами, найденными на основании наиболее точных данных [В, 302]:

|           |       |       |       |      |      |
|-----------|-------|-------|-------|------|------|
| $T$       | 300   | 600   | 900   | 1200 | 1500 |
| $\lg K_P$ | 45,05 | 20,06 | 11,84 | 7,74 | 5,29 |

19. Определить температуру, при которой давление диссоциации  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CdCO}_3$  равно 1 атм, если стандартные теплоты образования  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CdO}$  и  $\text{CO}_2$  соответственно равны  $-266,6$ ;  $-182$ ;  $-146,1$ ;  $-62,36$  и  $-94,03$  ккал/моль [ТК] и  $i_{\text{CO}_2} = 3,2$ .

Результаты расчета сопоставить с экспериментальными величинами:  $(T_{\text{дисс.}})_{\text{MgCO}_3} = 815$  и  $(T_{\text{дисс.}})_{\text{CdCO}_3} = 617$  [ГК, 3].

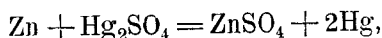
20. Стандартные теплоты образования газообразных этилена и этана соответственно равны 12,496 и  $-20,236$  ккал/моль; условные химические постоянные  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  соответственно равны 2,8; 1,6 и 2,6. Какой вид примет уравнение (IX,13) для реакции



По найденному уравнению рассчитать  $\lg(K_P)_{773}$ .

Результат расчета сопоставить с величиной  $(K_P)_{773} = 2,50$ , найденной на основании экспериментальных данных А. А. Введенским и С. Г. Винниковой [ЖХОХ, 4, 120 (1934)].

21. Зависимость э. д. с. от температуры для элемента, в котором протекает реакция

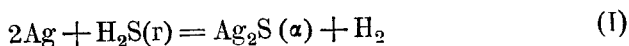


выражается следующим уравнением [ТЭС, 5]

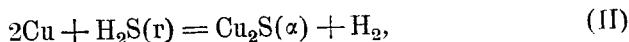
$$E = 1,4328 - 0,00119(t - 15) - 0,057(t - 15)^2.$$

Определить тепловой эффект при работе элемента, если  $t = 25$ .

22. Для реакций



и



протекающих в гальваническом элементе,

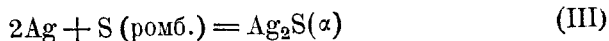
$$E = 0,03615 - 0,0815 \cdot 10^{-3}(t - 25) + 0,05 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2 \quad (\text{I})$$

и

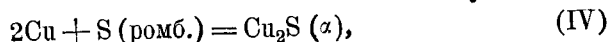
$$E = 0,24666 - 0,1695 \cdot 10^{-3}(t - 25) - 0,25 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2 \quad (\text{II})$$

[А. Ф. Капустинский и И. А. Маколкин, Acta physicoch. URSS, 10, 245 (1939)].

Определить  $\Delta H_{298}$  для реакций



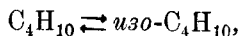
и



если стандартная теплота образования сероводорода равна  $-4800$  [ТК, 362].

Результат расчета сравнить с найденной термодинамическим путем величиной  $(\Delta H_{298})_{III} = -7560 \pm 360$  [А. Ф. Капустинский и П. А. Коршунов, ЖФХ, 14, 131 (1940)] и  $(\Delta H_{298})_{IV} = -19\,300 \pm 500$  [П. А. Коршунов, ЖФХ, 14, 134 (1940)].

23. 1) Каким образом влияет температура на течение реакции



если изменения стандартного изобарного потенциала равны:

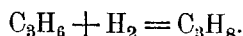
$$(\Delta Z_{C_4H_{10}}^0)_{800} = 44\,550, (\Delta Z_{C_4H_{10}}^0)_{1000} = 64\,710, (\Delta Z_{\text{изо-}C_4H_{10}}^0)_{800} = 45\,820$$

и

$$(\Delta Z_{\text{изо-}C_4H_{10}}^0)_{1000} = 66\,790 \text{ [В]}.$$

2) Определить приближенное значение  $\Delta H_{900}$  и сравнить с точной величиной, если при  $T = 900$  теплоты образования бутана и изобутана соответственно равны  $-36\,540$  и  $-38\,100$  кал/моль [В].

24. Найти с помощью уравнения (IX,15) константу равновесия при  $t = 327$  для реакции



Результат расчета сравнить с величиной  $\lg K_P = 3,79$  [В], найденной по уравнению, составленному на основании экспериментального изучения равновесия. Для расчета воспользоваться данными, приведенными в табл. 5 (стр. 239).

25. А. В. Фрост [Химия твердого топлива, 4, 171 (1933)] предложил для реакции



уравнение

$$\lg K_P = -\frac{2413}{T} - 5,589 \lg T + 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,175 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 13,04;$$

для реакции



А. А. Введенский и С. Г. Винникова [ЖОХ, 4, 120 (1934)] предложил уравнение

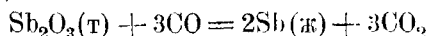
$$\lg K_P = \frac{6366}{T} - 2,961 \lg T + 0,7668 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,344.$$

Найти уравнение  $\lg K_P = \varphi(T)$  для реакции



и вычислить  $\Delta Z_{1000}^0$ .

26. Для реакции



было предложено следующее уравнение [ГК, 3]:

$$\Delta Z^0 = -33\,461 + 34,286T \lg T - 11,1 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,96 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 88,65T.$$

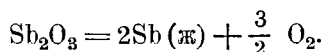
Для реакции образования окиси углерода и углекислоты из простых веществ

$$(\Delta Z_{700}^0)_{\text{CO}} = -41\,526, (\Delta Z_{1000}^0)_{\text{CO}} = -47\,942, (\Delta Z_{700}^0)_{\text{CO}_2} = -94\,497$$

и

$$(\Delta Z_{1000}^0)_{\text{CO}_2} = -94\,610 \text{ [B]}.$$

Найти  $\Delta Z_{700}^0$  и  $\Delta Z_{1000}^0$  для реакции



## 2. РАСЧЕТ $K$ И $\Delta Z^0$ ПО ТЕРМИЧЕСКИМ ДАННЫМ (С ПОМОЩЬЮ СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ)

Необходимые для расчета равновесия стандартные энтропии веществ могут быть определены следующими способами:

1) На основании температурной зависимости теплоемкости и значений теплот фазовых превращений по уравнению

$$S_T = \sum \int \frac{C_P dT}{T} + \sum \frac{\Delta H}{T}, \quad (\text{IX}, 16)$$

причем интегралы берутся графически, а часть первого интеграла, охватывающая температурный интервал от  $0^\circ \text{K}$  до той температуры, до которой нет данных по зависимости  $C_P$  от  $T$ , определяется интерполяцией или специальными способами [В, 96]. Полученная для газообразных веществ величина пересчитывается к стандартному состоянию с помощью уравнений (VII, 10) и (IV, 2). Если известна стандартная энтропия  $S_{298}^0$ , то величину  $S_T^0$  можно найти по зависимости  $C_P$  от  $T$  или  $H$  от  $T$ .

2) На основании спектроскопических данных (для веществ в состоянии идеального газа при  $P = 1$ ) по уравнению

$$\begin{aligned} S_T^0 = & \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T + R \ln \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} + \\ & + \frac{R}{kT} \frac{\sum \epsilon_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} - 2,313. \quad (\text{IX}, 17) \end{aligned}$$

3) По молекулярным константам (для веществ в состоянии идеального газа при  $P=1$ ):

для линейных молекул по уравнению

$$S_T^0 = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{1}{2} R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma^* + \\ + R \sum_1^m \left[ \frac{\frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) \right] + 175,353; \quad (\text{IX}, 18)$$

для нелинейных молекул по уравнению

$$S_T^0 = \frac{3}{2} R \ln M + 4R \ln T + \frac{1}{2} R \ln (I_A \cdot I_B \cdot I_C) - R \ln \sigma^* + \\ + R \sum_1^m \left[ \frac{\frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) \right] + 265,329, \quad (\text{IX}, 19)$$

где  $I_A, I_B, I_C$  — основные моменты инерции;

$\sigma^*$  — число симметрии;

$m$  — для линейных молекул равно  $3n-5$  и для нелинейных равно  $3n-6$  ( $n$  — число атомов в молекуле).

Члены, содержащие  $\sum \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ , можно определить непосредственно из таблиц функций Эйнштейна, в которых даны значения соответствующих величин на одну степень свободы (приложение III, стр. 321).

4) По известному значению  $\Delta S^0$  реакции, в которую входит изучаемое вещество, и по энтропиям всех прочих веществ (например, из температурного коэффициента э. д. с.).

5) Из данных по остаточным лучам (см., например, [Тх, 663]).

6) По различным эмпирическим методам (см., например, [Кар, 446—453]).

Определив тем или иным способом  $\Delta S_T^0$  реакции и располагая значением  $\Delta H_T$ , можно по уравнению (III, 22а) вычислить  $\Delta Z^0$ :

$$\Delta Z^0 = \Delta H - T \Delta S^0 \quad (\text{IX}, 20)$$

и по нему — необходимые для расчета равновесия значения констант интегрирования уравнений  $\lg K = \varphi(T)$  и  $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ .

Для расчетов можно также воспользоваться соотношением, полученным в результате сочетания уравнений (IX, 20) и (IX, 14).

Если для расчетов пользуются стандартными энтропией  $S_{298}^0$  и тепловым эффектом  $\Delta H_{298}$ , то изменение стандартного изобарного

потенциала при более высоких температурах определяется уравнением

$$\Delta Z^0 = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \\ = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_P dT, \quad (\text{IX}, 21)$$

последний член правой части которого вычисляется по зависимости  $\Delta C_P = \varphi(T)$ . Если она выражена степенным рядом (II, 23), то для упрощения расчета целесообразно воспользоваться методом М. И. Тсмкина и Л. А. Шварцмана [Усп. хим., 17, 259 (1948)]: при введении обозначений

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$$

и

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n}$$

(где  $n = 1, 2$  и  $-2$ ), уравнению (IX, 21) можно придать следующий вид

$$\Delta Z^0 = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T. \quad (\text{IX}, 22)$$

Величины  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$ , входящие в это уравнение, приводятся в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Константы уравнения (IX, 22)

| $T$  | $M_0$  | $M_1 \cdot 10^{-3}$ | $M_2 \cdot 10^{-6}$ | $M_{-2} \cdot 10^2$ | $T$  | $M_0$  | $M_1 \cdot 10^{-3}$ | $M_2 \cdot 10^{-6}$ | $M_{-2} \cdot 10^2$ |
|------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 300  | 0,000  | 0,0000              | 0,0000              | 0,0000              | 1700 | 0,9162 | 0,5780              | 0,4424              | 0,3824              |
| 400  | 0,0392 | 0,0130              | 0,0043              | 0,0364              | 1800 | 0,9635 | 0,6265              | 0,5005              | 0,3915              |
| 500  | 0,1133 | 0,0407              | 0,149               | 0,0916              | 1900 | 1,009  | 0,6752              | 0,5619              | 0,3998              |
| 600  | 0,1962 | 0,0759              | 0,0303              | 0,1423              | 2000 | 1,0525 | 0,7240              | 0,6265              | 0,4072              |
| 700  | 0,2794 | 0,1153              | 0,0498              | 0,1853              | 2100 | 1,094  | 0,7730              | 0,6948              | 0,4140              |
| 800  | 0,3597 | 0,1574              | 0,0733              | 0,2213              | 2200 | 1,134  | 0,8220              | 0,7662              | 0,4203              |
| 900  | 0,4361 | 0,2012              | 0,1004              | 0,2521              | 2300 | 1,173  | 0,8711              | 0,8411              | 0,4260              |
| 1000 | 0,5088 | 0,2463              | 0,1134              | 0,2783              | 2400 | 1,210  | 0,9203              | 0,9192              | 0,4314              |
| 1100 | 0,5765 | 0,2922              | 0,1652              | 0,2988              | 2500 | 1,246  | 0,9696              | 1,0008              | 0,4363              |
| 1200 | 0,6410 | 0,3389              | 0,2029              | 0,3176              | 2600 | 1,280  | 1,0189              | 1,0856              | 0,4408              |
| 1300 | 0,7019 | 0,3860              | 0,2440              | 0,3340              | 2700 | 1,314  | 1,0683              | 1,1738              | 0,44505             |
| 1400 | 0,7595 | 0,4336              | 0,2886              | 0,34835             | 2800 | 1,346  | 1,1177              | 1,2654              | 0,4490              |
| 1500 | 0,8141 | 0,4814              | 0,3362              | 0,3610              | 2900 | 1,3775 | 1,1672              | 1,3603              | 0,4527              |
| 1600 | 0,8665 | 0,5296              | 0,3877              | 0,3723              | 3000 | 1,408  | 1,2166              | 1,4585              | 0,4562              |



**Примеры**

1. Рассчитать стандартную энтропию этилена ( $T_{пл.} = 169,4$  и  $T_{кр.} = 50,9$ ) на основании приведенной ниже зависимости теплоемкости от температуры, а также температур и теплот фазовых превращений этилена

| $T$ | $C_P$ | $T$ | $C_P$ | $T$   | $C_P$ | $T$      | $C_P$      | $T$        | $C_P$      | $T$   | $C_P$  |
|-----|-------|-----|-------|-------|-------|----------|------------|------------|------------|-------|--------|
| 15  | 0,682 | 50  | 7,394 | 80    | 11,55 | 102,3    | 18,59      | 120        | 16,32      | 192,8 | 3,807  |
| 20  | 1,519 | 55  | 8,211 | 85    | 12,35 | 103,0    | 19,62      | 130        | 16,21      | 210,8 | 8,930  |
| 25  | 2,537 | 60  | 8,923 | 90    | 13,29 | 103,6    | 20,58      | 140        | 16,12      | 231,4 | 9,177  |
| 30  | 3,559 | 65  | 9,553 | 95    | 14,73 | (103,9)* | (800,8)*** | 150        | 16,07      | 250,9 | 9,464  |
| 35  | 4,682 | 70  | 10,18 | 98,1  | 16,03 | 105      | 16,54      | 160        | 16,04      | 272,1 | 9,910  |
| 40  | 5,465 | 75  | 10,83 | 100   | 17,05 | 110      | 16,46      | (169,4)*** | (3237)**** | 293,9 | 10,337 |
| 45  | 5,542 |     |       | 101,4 | 17,97 |          |            | 179,6      | 8,786      |       |        |

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 16)

$$S_{298}^{\Gamma} = \int_0^{15} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^{\Gamma}}{T} dT + \int_{15}^{103,9} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^{\Gamma}}{T} dT + \frac{800,8}{103,9} +$$

$$+ \int_{103,9}^{169,4} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^{\pi}}{T} dT + \frac{3237}{169,4} + \int_{169,4}^{293,2} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^{\Gamma}}{T} dT.$$

Пересчитываем приведенные значения  $C_P$  в  $\frac{C_P}{T}$  и, построив график в координатах  $\frac{C_P}{T} = \varphi(T)$  (рис. 61), находим интегральные члены.

Результаты расчета приведены ниже:

$$\begin{aligned} S_{15,0}^0 - S_0^{\Gamma} & \text{ (графическая экстраполяция) } \quad . \quad 0,24 \\ S_{103,9}^{\Gamma} - S_{15,0}^{\Gamma} & \text{ (графически) } \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 12,21 \\ \Delta S_{пл.} & = S_{103,9}^{\pi} - S_{103,9}^{\Gamma} = \frac{800,8}{103,9} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7,70 \\ S_{169,4}^{\pi} - S_{103,9}^{\pi} & \text{ (графически) } \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7,91 \\ \Delta S_{пар.} & = S_{169,4}^{\Gamma} - S_{169,4}^{\pi} = \frac{3237}{169,4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 19,11 \\ (S_{169,4}^0)^{\Gamma} - S_{169,4}^{\Gamma} & = \frac{27 \cdot 1,987 \cdot 1 \cdot 283^3}{32 \cdot 169,4^3 \cdot 50,9} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 0,15 \\ S_{293,2}^{\Gamma} - S_{169,4}^{\Gamma} & \text{ (графически) } \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5,12 \\ \hline S_{298}^0 & . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 52,44 \end{aligned}$$

\*  $T_{пл.}$ ; \*\*  $\Delta H_{пл.}$ ; \*\*\*  $T_{кип.}$ ; \*\*\*\*  $\Delta H_{пар.}$ .

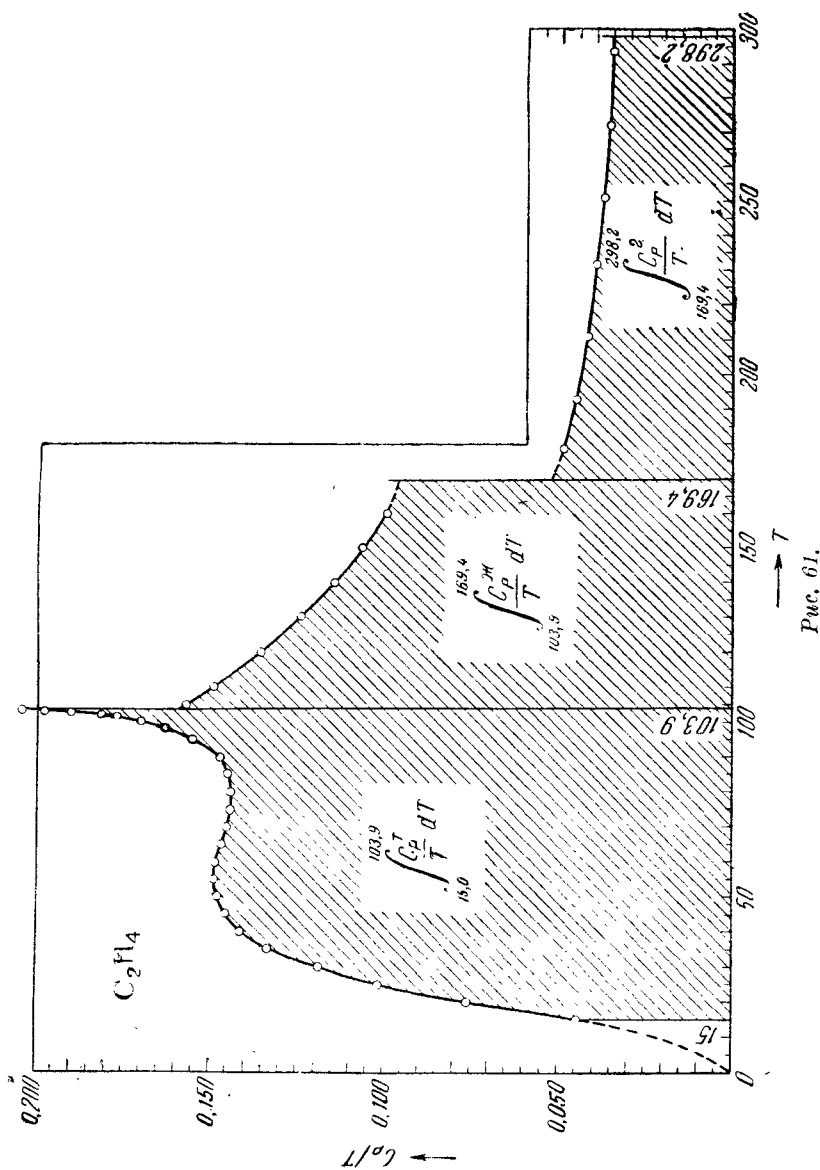


Рис. 61.

Сумма первых пяти членов (47,17 кал/моль·град) дает энтропию этилена в состоянии реального газа в точке кипения. Шестое слагаемое отвечает поправке на отклонение  $C_2H_4$  от состояния идеального газа; оно определено с помощью уравнения (IV, 2) на основании уравнения (III, 10). Таким образом, сумма первых шести членов равна энтропии этилена в состоянии идеального газа при  $P=1$  и  $T=169,4$ .

2. Найти стандартную энтропию окиси углерода. Для расчета воспользоваться данными, приведенными в примере 6, стр. 40.

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 17)

$$S_{298}^0 = \frac{3}{2} \cdot 4,575 \lg 28,01 + \frac{5}{2} \cdot 4,575 \lg 298,2 + 4,575 \lg 113,31 + \\ + \frac{1,987 \cdot 46,19 \cdot 10^{-13}}{1,380 \cdot 10^{-16} \cdot 298,2 \cdot 113,31} - 2,313 = \\ = 9,932 + 28,302 + 9,398 + 1,968 - 2,313 = 47,29.$$

3. Рассчитать стандартную энтропию этилена, если

$$\sqrt{I_A \cdot I_B \cdot I_C} = 17,33 \cdot 10^{-40} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6; \quad \sigma^* = 4$$

и  $\Theta = 1186, 1350, 1366 (2), 1581, 1929, 2076, 2333, 4295, 4340, 4412, 4461$ .

Решение. Расчет производим по уравнению (IX, 19) в соответствии с приведенными в условии данными:

$$(S_{298}^0)_{C_2H_4} = 4 \cdot 4,575 \lg 298,2 + \frac{3}{2} \cdot 4,575 \lg 28,052 + \\ + \frac{1}{2} \cdot 4,575 \lg (17,33 \cdot 10^{-40})^3 - 4,575 \lg 4 + S_{\text{кол.}} + 265,329 = \\ = 45,28 + 9,94 - 266,00 - 2,755 + S_{\text{кол.}} + 265,329 = S_{\text{кол.}} + 51,80,$$

где

$$S_{\text{кол.}} = R \sum_1^{12} \left[ \frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) \right].$$

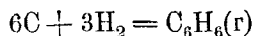
$S_{\text{кол.}}$  определяется с помощью значений:

|                                 |       |       |               |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| $\Theta$ . . . . .              | 1186  | 1350  | 1366 (2)      | 1581  | 1929  |
| $\frac{\Theta}{T}$ . . . . .    | 3,977 | 4,527 | 4,581         | 5,302 | 6,169 |
| $(S_{\text{кол.}})_i$ . . . . . | 0,189 | 0,123 | 2 \cdot 0,115 | 0,063 | 0,023 |
| $\Theta$ . . . . .              | 2076  | 2333  | 4295          |       |       |
| $\frac{\Theta}{T}$ . . . . .    | 6,962 | 7,825 | 14,404        |       |       |
| $(S_{\text{кол.}})_i$ . . . . . | 0,015 | 0,007 | 0,000         |       |       |

Следовательно,

$$\sum (S_i^0)_{\text{кол.}} = 0,65 \quad \text{и} \quad (S_{298}^0)_{C_2H_4} = 51,80 + 0,65 = 52,45.$$

4. Найти для реакции



уравнение  $\Delta Z^0 = \varphi(T)$  и  $\Delta Z_{1000}^0$ , если для жидкого бензола [В, 124]

$$\Delta Z_{298}^0 = 29\,731,$$

давление насыщенного пара бензола при  $t=25$  равно 94,5 мм и

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{C_6H_6} = 8040.$$

Для расчета воспользоваться следующими данными:

| Вещество                          | $S_{298}^0$ | $(\Delta H_{298})_{\text{гор.}}$ | $C_P$                                                                |
|-----------------------------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| C                                 | 1,36        | -94052                           | $-2,01 + 13,49 \cdot 10^{-3}T - 6,39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$        |
| H <sub>2</sub>                    | 31,23       | -68310                           | $6,744 + 2,774 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1956 \cdot 10^{-6}T^2$      |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г) | 41,49       | -780980                          | $-5,04 + 95,63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 40,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ |

Решение. Для газообразного бензола

$$\Delta Z_{298}^0 = 29\,731 - RT \ln \frac{94,5}{760} = 30\,966.$$

Определим ту же величину по уравнению

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298} - 298 \Delta S_{298}^0.$$

По закону Гесса

$$\Delta H_{298} = 6(-94\,052) + 3(-68\,310) - (-780\,980) + 8040 = 19\,778.$$

$$\begin{aligned} (S_{298}^0)_{C_6H_6} &= (S_{298}^0)_{C_6H_6} + \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T_{\text{кип.}}} + R \ln \frac{P_1}{P_2} = \\ &= 41,49 + \frac{8040}{298,2} + 4,575 \lg \frac{94,5}{760} = 64,31, \end{aligned}$$

поэтому

$$\Delta Z_{298}^0 = 19\,778 - 298,2(64,31 - 6 \cdot 1,36 - 3 \cdot 31,23) = 30\,972,$$

что практически совпадает с ранее найденной величиной.

Из уравнения  $\Delta H = \varphi(T)$  определим  $\Delta H_0$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= 19\,778 + 13,212 \cdot 298,2 - 3,184 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \\ &+ 0,558 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 = 23\,450. \end{aligned}$$

По уравнению (IX, 7) вычисляем  $I$ :

$$30\,972 = 23\,450 + 13,212 \cdot 298,2 \ln 298,2 - 3,184 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \\ + 0,279 \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 - 298,21,$$

откуда

$$I = -49,15.$$

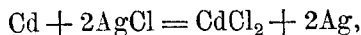
Следовательно,

$$\Delta Z^\circ = 23\,450 + 13,212T \ln T - 3,184 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,279 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 49,15T$$

и

$$\Delta Z_{1000}^\circ = 62\,670.$$

5. Электродвижущая сила элемента, работающего за счет реакции



при  $t = 25$  равна 0,6753 вольта [А. И. Бродский, Физическая химия, 2, 1948, стр. 699]. Найти  $\Delta Z_{298}^\circ$ .

Результат расчета сопоставить с вычисленным по приведенным ниже стандартным величинам [ТК, 423, 410, 794, 796]:

| Вещество . . .             | Cd   | AgCl   | CdCl <sub>2</sub> | Ag    |
|----------------------------|------|--------|-------------------|-------|
| $\Delta H_{298}$ . . . . . | 0    | -30300 | -93100            | 0     |
| $S_{298}^\circ$ . . . . .  | 12,3 | 23,0   | 31,16             | 10,20 |

Решение. В соответствии с уравнением (III, 24a)

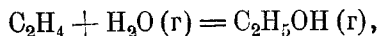
$$\Delta Z^\circ = -23\,066 \cdot 2 \cdot 0,6753 = -31\,150,$$

что отличается от величины

$$\Delta Z^\circ = \Delta H - T \Delta S = [-93\,100 - 2(-30\,300)] - \\ - 298,2 [(2 \cdot 10,20 + 31,16) - (12,3 + 2 \cdot 23,0)] = \\ = -32\,500 - 298,2(-6,74) = -30\,490,$$

найденной по уравнению (IX, 20), на 2,2%.

6. На основании данных, приведенных в условии задачи 3 (стр. 273), найти  $\Delta Z_{473}^\circ$  и  $(K_P)_{473}$  для реакции



допустив, что  $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298} = \text{const}$ , если при  $T = 298$

$$(C_P)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 10,41 \text{ [B, 419]},$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma = 8,025 \text{ и } (C_P)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\Gamma = 15,4.$$

Решение. Так как

$$(\Delta C_P)_{298} = 15,4 - 10,41 - 8,025 = -3,03,$$

то

$$\Delta Z^\circ = -11\,208 + 31,22T - 3,03M_0T.$$

По табл. 6 (стр. 264) находим, что для  $T = 473,2$

$$M_0 \approx 0,0919.$$

Поэтому

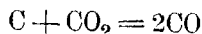
$$\Delta Z_{473}^0 = -11\,208 + 14\,773 + 132 = 3697$$

и

$$\lg(K_P)_{473} = \frac{-3697}{4,575 \cdot 473,2} = -1,708 = \bar{2},292;$$

$$(K_P)_{473} = 1,96 \cdot 10^{-2}.$$

7. Найти  $\Delta Z^0$  для реакции



при  $T = 400, 800$  и  $1200$ . Для расчета воспользоваться следующими данными [В, 418, 423, 436]:

| T      | S <sub>0</sub> |                 |        | ΔH |                 |        | C <sub>P</sub> |                 |       |
|--------|----------------|-----------------|--------|----|-----------------|--------|----------------|-----------------|-------|
|        | C              | CO <sub>2</sub> | CO     | C  | CO <sub>2</sub> | CO     | C              | CO <sub>2</sub> | CO    |
| 298,16 | 1,6609         | 51,061          | 47,301 | 0  | -94052          | -26416 | 1,449          | 8,874           | 6,965 |
| 300    |                |                 |        |    |                 |        | 1,466          | 8,894           | 6,965 |
| 600    |                |                 |        |    |                 |        | 4,03           | 11,311          | 7,276 |
| 1200   |                |                 |        |    |                 |        | 5,42           | 13,49           | 8,167 |

Расчет произвести на основании следующих допущений: 1)  $\Delta C_P = 0$ ; 2)  $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298}$ ; 3) средние значения  $\Delta C_P$  равны:

$$\begin{aligned} \text{в интервале } 300-600 \dots (\overline{\Delta C_P})_{300-600} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{300} + (\Delta C_P)_{600}] \\ \text{„ „ } 600-1200 \dots (\overline{\Delta C_P})_{600-1200} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{600} + (\Delta C_P)_{1200}] \\ \text{„ „ } 1200-2400 \dots (\overline{\Delta C_P})_{1200-2400} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{1200} + (\Delta C_P)_{2400}] \end{aligned}$$

Пользуясь средними значениями, ввести следующие величины (вторичное усреднение):

$$\begin{aligned} T = 300-450 \dots a_1 &= (\Delta C_P)_{300} \\ 450-550 \dots a_2 &= \frac{1}{2} (a_1 + a_3) \\ 550-1100 \dots a_3 &= (\overline{\Delta C_P})_{300-600} \\ 1100-1500 \dots a_4 &= \frac{1}{2} (a_3 + a_5) \\ 1500-2000 \dots a_5 &= \frac{1}{2} [a_3 + (\overline{\Delta C_P})_{600-1200}]. \end{aligned}$$

Величину  $M_0$  заимствовать из табл. 6.

Результаты расчета сопоставить с точными значениями  $\Delta Z^0$ , определенными на основании результатов решения примера 13 (стр. 254).

Решение. 1) При  $\Delta C_P = 0$  уравнение (IX, 21) примет вид

$$\Delta Z^0 = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0.$$

Так как

$$\Delta H_{298} = 2(-26\,416) - (-94\,052) = 41\,220$$

и

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 47,301 - (1,6609 + 51,061) = 41,880,$$

то

$$\Delta Z^0 = 41\,220 - 41,880 T, \quad (a)$$

откуда

$$\Delta Z_{400}^0 = 24\,468, \quad \Delta Z_{800}^0 = 7716 \quad \text{и} \quad \Delta Z_{1200}^0 = -9036.$$

2) Если допустить, что  $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298}$ , то, так как

$$(\Delta C_P)_{298} = 2 \cdot 6,965 - 1,449 - 8,874 = 3,607,$$

уравнение (IX, 22) примет вид

$$\Delta Z^0 = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0 - M_0 \Delta a T$$

или

$$\Delta Z^0 = 41\,220 - 41,880 T - 3,607 \cdot M_0 T. \quad (6)$$

Поэтому

$$\Delta Z_{400}^0 = 41\,220 - 41,880 \cdot 400 - 3,607 \cdot 0,0392 \cdot 400 = 24\,411,$$

$$\Delta Z_{800}^0 = 41\,220 - 41,880 \cdot 800 - 3,607 \cdot 0,3597 \cdot 800 = 6678,$$

$$\Delta Z_{1200}^0 = 41\,220 - 41,880 \cdot 1200 - 3,607 \cdot 0,6410 \cdot 1200 = -11\,811.$$

3) Усредненные значения  $\Delta C_P$  равны:

$$(\overline{\Delta C_P})_{300-600} = \frac{1}{2} [(2 \cdot 6,965 - 1,466 - 8,894) + (2 \cdot 7,276 - 4,03 - 11,311)] = \frac{1}{2} [3,570 + (-0,789)] = 1,3905,$$

$$(\overline{\Delta C_P})_{600-1200} = \frac{1}{2} [(2 \cdot 7,276 - 4,03 - 11,311) + (2 \cdot 8,167 - 5,42 - 13,49)] = \frac{1}{2} [(-0,789) + (-2,576)] = -1,6825;$$

поэтому

$$a_1 = 3,570,$$

$$a_3 = 1,3905,$$

$$a_2 = \frac{1}{2} (3,570 + 1,3905) = 2,48025,$$

$$a_5 = \frac{1}{2} [1,3905 + (-1,6825)] = -0,146,$$

$$a_4 = \frac{1}{2} [1,3905 + (-0,146)] = 0,62225.$$

По найденным значениям величин  $a_1 - a_6$  получаем: для интервала 300—450° K

$$\Delta Z^0 = 41\,220 - 41,880T - 3,570M_0T, \quad (B')$$

откуда

$$\Delta Z_{400}^0 = 41\,220 - 41,880 \cdot 400 - 3,570 \cdot 0,0392 \cdot 400 = 24\,412;$$

для интервала 550—1100° K

$$\Delta Z^0 = 41\,220 - 41,880T - 1,3905M_0T, \quad (B'')$$

откуда

$$\Delta Z_{800}^0 = 41\,220 - 41,880 \cdot 800 - 1,3905 \cdot 0,3597 \cdot 800 = 7316;$$

для интервала 1100—1500° K

$$\Delta Z^0 = 41\,220 - 41,880T - 0,62225M_0T, \quad (B''')$$

откуда

$$\Delta Z_{1200}^0 = 41\,220 - 41,880 \cdot 1200 - 0,62225 \cdot 0,6410 \cdot 1200 = -9515.$$

В приведенной ниже таблице указаны результаты расчета и даны значения  $\Delta Z^0$ , полученные на основании результатов решения примера 13.

| Уравнение \ T       | 400   | 800  | 1200   |
|---------------------|-------|------|--------|
| (a)                 | 24468 | 7716 | -9036  |
| (б)                 | 24411 | 6678 | -11811 |
| (в'), (в''), (в''') | 24412 | 7316 | -9515  |
| Точный расчет       | 24311 | 7185 | -9645  |

### Задачи

1. На основании приведенных ниже данных [ФХК, 1] вычислить стандартную энтропию этана.

| T  | C <sub>P</sub> | T   | C <sub>P</sub> | T        | C <sub>P</sub> |
|----|----------------|-----|----------------|----------|----------------|
| 15 | 0,66           | 80  | 12,72          | 184,1*** | 3514****       |
| 20 | 1,59           | 90* | 686,90**       | 189,1    | 10,45          |
| 30 | 3,59           | 100 | 16,38          | 209,5    | 10,69          |
| 40 | 5,94           | 120 | 16,55          | 229,6    | 11,02          |
| 50 | 7,81           | 140 | 16,69          | 249,9    | 11,47          |
| 60 | 9,45           | 160 | 16,93          | 272,0    | 12,01          |
| 70 | 11,09          | 180 | 17,26          | 292,0    | 12,57          |

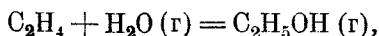
\*  $T_{пл.}$ ; \*\*  $\Delta H_{пл.}$ ; \*\*\*  $T_{кип.}$ ; \*\*\*\*  $\Delta H_{пар.}$ .



2. Рассчитать стандартную энтропию сероводорода, если

$$I_A \cdot I_B \cdot I_C = 49,5 \cdot 10^{-120} \text{ э.с.м}^6, \quad \sigma^* = 2, \quad \Theta = 1812,5; 3768,5 (2).$$

3. Найти  $K_P$  при  $t = 200$  для реакции гидратации этилена

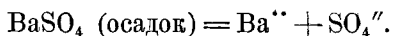


если известны следующие свойства реагентов [В]:

| Вещество                                   | $S_{298}^0$ | $(\Delta H_{06P.})_{298}$ | $C_P$                                                               |
|--------------------------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г})$ | 66,39       | -56510                    | $2,16 + 49,7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15,53 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ |
| $\text{C}_2\text{H}_4$                     | 52,48       | 12496                     | $2,08 + 31,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ |
| $\text{H}_2\text{O} (\text{г})$            | 45,13       | -57798                    | $7,55 + 1,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8658 \cdot 10^{-6} T^2$    |

Результат расчета сопоставить с величиной  $K_{473} = 1,74 \cdot 10^{-2}$  [среднее из экспериментальных данных; А. А. Введенский, Л. Ф. Фельдман, ЖОХ, 15, 37 (1945)].

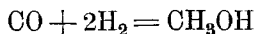
4. Найти  $\Delta Z_{298}^0$  и  $K_{298}$  для реакции



Для расчета воспользоваться следующими данными [ТК]:

| Вещество . . .             | $\text{BaSO}_4$ | $\text{Ba}^{++}$ | $\text{SO}_4^{--}$ |
|----------------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| $\Delta H_{298}$ . . . . . | -345 440        | -128 360         | -215 800           |
| $S_{298}^0$ . . . . .      | 31,6            | 2,3              | 4,4                |

5. Для реакции



А. В. Фрост [ЖОХ, 1, 367 (1931)] предложил уравнение

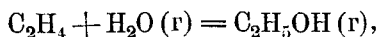
$$\lg K_P = \frac{3925}{T} - 9,840 \lg T + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 14,80.$$

1) Определить величину  $\Delta Z^0$  при  $t = 390$  и сравнить с величиной, найденной на основании спектроскопических данных (см. условные примеры 4, стр. 278).

2) Вычислить  $\Delta Z_{298}^0$ ,  $\Delta H_{298}$  и  $S_{298}^0$  для метанола и сравнить с наиболее достоверными величинами, соответственно равными -39 060, -48 490 и 57,72 [Кар]; для расчета воспользоваться значениями:

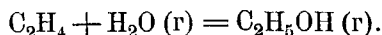
$$(\Delta H_{298})_{\text{CO}} = -26 416, \quad (\Delta Z_{298}^0)_{\text{CO}} = -32 810, \quad (S_{298}^0)_{\text{H}_2} = 31,23 \quad \text{и} \\ (S_{298}^0)_{\text{CO}} = 47,32 \text{ [Кар]}.$$

6. На основании данных, приведенных в условии задачи 3, найти уравнение зависимости константы равновесия от температуры для реакции



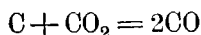
приняв  $\Delta C_P = 0$ .

7. На основании данных, приведенных в условии задачи 3, найти  $K_{473}$  для реакции



Для расчета воспользоваться методом М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана.

8. Найти с помощью уравнения (IX, 22) константу равновесия реакции



при  $T = 400, 800$  и  $1200$ , если

$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,887 + 0,5935 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,462 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{\text{C}} = -2,01 + 13,49 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

$$(C_P)_{\text{CO}_2} = 5,372 + 12,404 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,78 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 [\text{В}].$$

Необходимые для расчета величины заимствовать из условия примера 7 и табл. 6 (стр. 264).

Результаты решения сравнить с точной величиной (см. решение примера 13, стр. 254) и с результатами решения примера 7.

9. И. А. Маколкин [ЖФХ, 14, 429 (1940)], изучив зависимость э. д. с. от температуры в цепи

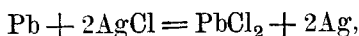


нашел:  $E_{288} = 0,54754$ ,  $E_{298} = 0,54452$  и  $E_{308,2} = 0,54149$ .

Определить: 1)  $\Delta Z_{298}^0$ ; 2)  $(S_{298}^0)_{\text{CdS}}$ . Для расчета воспользоваться следующими данными:  $(\Delta Z_{298}^0)_{\text{CdS}} = -33\,100$  и  $(\Delta Z_{298}^0)_{\text{H}_2\text{S}} = -7870$  [Кар];  $(S_{298}^0)_{\text{Cd}} = 12,3$ ;  $(S_{298}^0)_{\text{H}_2\text{S}} = 49,15$  и  $(S_{298}^0)_{\text{H}_2} = 31,23$  [ТК].

Результат расчета сравнить с табличной величиной, равной  $17,0$  [ТК].

10. Определить тепловой эффект реакции



если э. д. с. элемента, работающего за счет этого процесса при  $t = 25$ , равна  $0,490$  вольт, а температурный коэффициент э. д. с. равен  $-0,000186$  в/град [А. И. Бродский, Физическая химия, т. II, 1948, стр. 699].

Результаты расчета сопоставить с расчетом по теплотам образования, если  $(\Delta H_{298})_{\text{PbCl}_2} = -85\,500$  и  $(\Delta H_{298})_{\text{AgCl}} = -30\,300$  [ТК].

## ГЛАВА X

### РАСЧЕТ ВЫХОДОВ

#### 1. РАВНОВЕСНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Состав равновесной смеси для реакций в газовой фазе рассчитывается по уравнению

$$K = K_f = \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \dots}{\underbrace{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \dots}_{K_f}} \cdot \frac{n_R^r \cdot n_S^s \dots}{\underbrace{n_B^b \cdot n_C^c \dots}_{K_n}} \left( \frac{P}{n_R + n_S + \dots + n_B + n_C + \dots + n_{ин.}} \right)^{\Delta n}, \quad (X, 1)$$

где

$\gamma_i$  и  $n_i$  — коэффициенты активности и числа молей соответствующих компонентов;

$n_{ин.}$  — число молей инертного газа;

$P$  — общее давление;

$\Delta n = (n_R + n_S + \dots) - (n_B + n_C + \dots)$ .

Величины  $\gamma_i$  можно найти по рис. 31 и табл. 4 (стр. 164—166).

При малых давлениях (порядка 1 атм)  $K_f = 1$  и  $K_f = K_p$ , т. е. константа равновесия выражается через парциальные давления.

Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества, то в уравнение (X, 1) следует включить их активности (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам); однако большей частью их можно принять равными единице. Исключение составляют случаи образования растворов, а также случаи, когда давление и температура очень велики.

Если реакция протекает в растворе, который можно считать идеальным, то

$$K = \frac{N_R^r \cdot N_S^s \dots}{\underbrace{N_B^b \cdot N_C^c \dots}_{K_N}} = \frac{c_R^r \cdot c_S^s \dots}{\underbrace{c_B^b \cdot c_C^c \dots}_{K_C}} \left( \frac{V}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots} \right)^{\Delta n}, \quad (X, 2)$$

Для растворов электролитов константа равновесия выражается через активности ионов, причем активность каждого иона может быть заменена произведением из концентрации (молярности) на коэффициент активности.

В расчетах обычно пользуются средними коэффициентом активности и молярностью

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu+} \cdot \gamma_{-}^{\nu-} \quad \text{и} \quad m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu+} \cdot m_{-}^{\nu-}$$

(для реакций  $M_{\nu+} \cdot A_{\nu-} \rightleftharpoons \nu_{+} M^{z+} + \nu_{-} A^{z-}$ ).

### Примеры

1. Степень диссоциации азотноватого ангидрида на двуокись азота при  $t=0$  и  $P=1$  равна 11% [В. И. Атрощенко и С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1949, стр. 88].

Найти константу равновесия этой реакции.

Решение. Так как давление невелико, то  $K_{\gamma}=1$  и в соответствии с уравнением (X, 1)

$$K_f = K_P = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \left( \frac{1}{n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^{2-1}.$$

Для расчета равновесного превращения будем пользоваться следующей схемой (в дальнейшем ее запись опускается):

|                                                |                                       |
|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Реакция . . . . .                              | $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ |
| В исходной смеси (молей) . . .                 | 1      0                              |
| В равновесной смеси (молей) . .                | $1-x$ $2x$                            |
| Всего в равновесной смеси<br>(молей) . . . . . | $1+x$                                 |

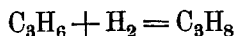
Тогда в соответствии с найденным уравнением

$$K_P = \frac{(2x)^2}{1-x} \cdot \frac{1}{1+x} = \frac{4x^2}{1-x^2}.$$

Подставляя приведенную в условии величину  $x=0,11$ , получаем

$$K_P = \frac{4 \cdot 0,11^2}{1-0,11^2} = \frac{0,0484}{0,9879} = 0,049.$$

2. Для реакции гидрирования пропилена



А. А. Введенский [В, 323] предложил уравнение

$$\lg K_P = \frac{5660}{T} - 2,961 \lg T + 0,7668 \cdot 10^{-3} \cdot T - \\ - 0,1764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,19.$$

Найти содержание пропана в равновесной смеси при  $T=800$  и  $P=1$ . Расчет произвести, исходя из следующих данных:

1) исходная смесь состоит из 1 моля пропилена и 1 моля водорода;

2) в равновесной смеси  $(1-x)$  молей пропана ( $\sum n_i = 1$ ).

Сравнить результат расчета с наиболее надежной величиной  $\lg K_P = 1,1911$  и показать, что он не зависит от способа вычисления.

Решение. Расчет сводим в таблицу:

| Вариант<br>расчета | Равновесный состав смеси |               |              |              |
|--------------------|--------------------------|---------------|--------------|--------------|
|                    | $n_{C_3H_6}$             | $n_{H_2}$     | $n_{C_3H_8}$ | $\Sigma n_i$ |
| 1                  | $1-x$                    | $1-x$         | $x$          | $2-x$        |
| 2                  | $\frac{x}{2}$            | $\frac{x}{2}$ | $1-x$        | 1            |

Продолжение

| Вариант<br>расчета | Парциальные давления |                      |                  | $K_P$                      | $x$                                         |
|--------------------|----------------------|----------------------|------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
|                    | $C_3H_6$             | $H_2$                | $C_3H_8$         |                            |                                             |
| 1                  | $\frac{(1-x)P}{2-x}$ | $\frac{(1-x)P}{2-x}$ | $\frac{xP}{2-x}$ | $\frac{x(2-x)}{(1-x)^2 P}$ | $\frac{(PK_P+1) \pm \sqrt{PK_P+1}}{PK_P+1}$ |
| 2                  | $\frac{xP}{2}$       | $\frac{xP}{2}$       | $(1-x)P$         | $\frac{4(1-x)}{x^2 P}$     | $\frac{-2 \pm 2\sqrt{PK_P+1}}{PK_P}$        |

Затем определяем  $K_P$  при  $T = 800$ :

$$\lg K_P = \frac{5660}{800} - 2,961 \lg 800 + 0,7668 \cdot 10^{-3} \cdot 800 - 0,1764 \cdot 10^{-6} \cdot 800^2 + \\ + 2,19 = 7,075 - 8,596 + 0,6134 - 0,1129 + 2,19 = 1,1695;$$

$$K_P = 14,77.$$

Удовлетворительное совпадение с величиной, приведенной в условии примера (расхождение составляет 4,9%) свидетельствует о точности уравнения.

Подставляя в найденные для  $x$  уравнения (см. приведенную выше таблицу) значения  $K_P = 14,77$  и  $P = 1$ , получаем:

$$1) \ x = \frac{(1 \cdot 14,77 + 1) - \sqrt{1 \cdot 14,77 + 1}}{1 \cdot 14,77 + 1} = \frac{15,77 - 3,97}{15,77} = \frac{11,80}{15,77} = 0,7482,$$

т. е. в равновесной смеси будет

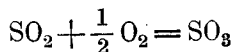
$$\frac{0,7482}{2 - 0,7482} \cdot 100 = \frac{74,82}{1,2518} = 59,8\% C_3H_8.$$

$$2) \ x = \frac{-2 + 2\sqrt{1 \cdot 14,77 + 1}}{1 \cdot 14,77} = \frac{-2 + 2 \cdot 3,97}{14,77} = \frac{5,94}{14,77} = 0,4022,$$

т. е. в равновесной смеси будет  $(1 - 0,4022) \cdot 100 = 59,8\%$   $C_3H_8$ .

Как и следовало ожидать, результат расчета не зависит от метода вычисления.

3. При какой температуре теоретический выход серного ангидрида по реакции



будет равен  $90\%$ , если в исходном газе содержится  $6\%$   $SO_2$  и  $12\%$   $O_2$  и  $P = 1$ ?

Для расчета воспользоваться приближенным уравнением

$$\Delta Z^0 = -22\,600 + 21,4 \cdot T \text{ [Кар, 502]}.$$

Решение. Равновесные парциальные давления равны:

$$P_{SO_3} = (P_{SO_2})_{\text{нач.}} \cdot y,$$

$$P_{SO_2} = (P_{SO_2})_{\text{нач.}} - y (P_{SO_2})_{\text{нач.}},$$

$$P_{O_2} = (P_{O_2})_{\text{нач.}} - 0,5y (P_{SO_2})_{\text{нач.}},$$

где  $y$  — степень окисления в момент равновесия, а индекс „нач.“ обозначает начальное состояние смеси.

Так как при  $P = 1$   $K_T = 1$ , то

$$K_P = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}} \frac{(P_{SO_2})_{\text{нач.}} \cdot y}{(P_{SO_2})_{\text{нач.}} (1 - y) [(P_{O_2})_{\text{нач.}} - 0,5y (P_{SO_2})_{\text{нач.}}]^{0,5}}$$

или

$$K_P = \frac{0,06 \cdot 0,9}{0,06 \cdot (1 - 0,9) (0,12 - 0,5 \cdot 0,9 \cdot 0,06)^{0,5}} = \frac{0,9}{0,1 \cdot 0,305} = 29,5.$$

По уравнению (IX, 3)

$$\Delta Z^0 = -4,575 T \lg 29,5 \approx -6,725 T.$$

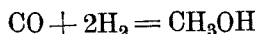
В соответствии с приведенным в условии уравнением  $\Delta Z^0 = \varphi(T)$  получим

$$-6,725 T = -22\,600 + 21,4 T,$$

откуда

$$T = \frac{22\,600}{28,125} = 803,6.$$

4. Найти выход метанола при  $t = 390$  и  $P = 300$  по реакции



из смеси окиси углерода и водорода стехиометрического состава, если  $\Delta Z_{663,2}^0 \approx 14\,700$  [Смит, Chem. Eng. Progress, **44**, 521 (1948)]

и критические параметры компонентов газовой смеси равны [Кар, 191]:

|                     |       |                |                    |
|---------------------|-------|----------------|--------------------|
| Вещество . . .      | CO    | H <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> OH |
| $P_{кр.}$ . . . . . | 34,6  | 12,8           | 78,7               |
| $T_{кр.}$ . . . . . | 134,5 | 33,2           | 513,2              |

Решение. В соответствии с уравнением (IX, 3)

$$14\,700 = -4,575 \cdot 663,2 \lg K,$$

откуда

$$\lg K = -4,845 = \bar{5},155 \quad \text{и} \quad K = 1,43 \cdot 10^{-5}.$$

Величину  $K_\gamma$  определяем по значениям  $\pi$  и  $\tau^*$  (см. табл. 4, стр. 164—165):

|                    |       |                |                    |
|--------------------|-------|----------------|--------------------|
| Вещество . . .     | CO    | H <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> OH |
| $\pi$ . . . . .    | 8,67  | 14,4           | 3,81               |
| $\tau$ . . . . .   | 4,93  | 16,1           | 1,29               |
| $\gamma$ . . . . . | 1,143 | 1,103          | 0,604              |

Поэтому

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO} \cdot \gamma_{H_2}^2} = \frac{0,604}{1,143 \cdot 1,103^2} = 0,434.$$

В соответствии с уравнением (X, 1)

$$1,43 \cdot 10^{-5} = 0,434 \frac{x}{(1-x)(2-2x)^2} \left( \frac{300}{3-2x} \right)^{1-3}$$

или

$$\frac{x(3-2x)^2}{(1-x)(2-2x)^2} = 2,97.$$

$x$  определяем методом подбора:

$$x = 0,5; \quad \frac{0,5 \cdot 2^2}{0,5 \cdot 1^2} = 4,0 \neq 2,97,$$

$$x = 0,4; \quad \frac{0,4 \cdot 2,2^2}{0,6 \cdot 1,2^2} = 2,24 \neq 2,97,$$

$$x = 0,45; \quad \frac{0,45 \cdot 2,1^2}{0,55 \cdot 1,1^2} = 2,98 \approx 2,97.$$

Окончательно принимаем

$$x = 0,45.$$

Поэтому выход метанола равен

$$\frac{0,45}{3-2 \cdot 0,45} \cdot 100 = 21\%.$$

\* Для H<sub>2</sub> берем  $P_{кр.} + 8$  и  $T_{кр.} + 8$ .

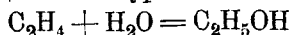
5. А. И. Бродский [Доклады Академии наук СССР, новая серия, **36**, 253 (1943)] предложил рассчитывать коэффициент активности компонента газовой смеси  $\gamma_i$ , исходя из уравнения (IV, 2). Тогда, сочетая уравнение

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = V$$

и (IV, 2), получим

$$\ln \gamma_i = \frac{9\pi_i}{128\tau_i} \left(1 - \frac{6}{\tau_i^2}\right).$$

Вычислить с помощью этого уравнения величину  $K_\gamma$  для реакции



при  $t = 350$  и  $P = 150$  и определить  $K_P$ , если  $K_f = 0,00135$  [В, 382];  $(P_{\text{кр.}})_{\text{C}_2\text{H}_4} = 50,8$ ;  $(t_{\text{кр.}})_{\text{C}_2\text{H}_4} = 9,7$ ;  $(P_{\text{кр.}})_{\text{H}_2\text{O}} = 218,5$ ;  $(t_{\text{кр.}})_{\text{H}_2\text{O}} = 374,1$ ;  $(P_{\text{кр.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 63,1$ ;  $(t_{\text{кр.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 243,0$  [Кар, 191].

Результат расчета сравнить с величиной  $K_P = 0,00149$ , рекомендованной А. А. Введенским и Л. Ф. Фельдманом [ЖОХ, **15**, 37 (1945)].

Решение. В соответствии с приведенным в условии примера уравнением

$$\lg \gamma_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 282,9}{2,303 \cdot 128 \cdot 50,8 \cdot 623,2} \left(1 - \frac{6 \cdot 282,9^2}{623,2^2}\right) = -0,00645 = \bar{1},99355;$$

$$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,985.$$

$$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 647,3}{2,303 \cdot 128 \cdot 218,5 \cdot 623,2} \left(1 - \frac{6 \cdot 647,3^2}{623,2^2}\right) = -0,07943 = \bar{1},92057;$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,833.$$

$$\lg \gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 516,2}{2,303 \cdot 128 \cdot 63,1 \cdot 623,2} \left(1 - \frac{6 \cdot 516,2^2}{623,2^2}\right) = -0,1249 = \bar{1},8751;$$

$$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,750.$$

Поэтому

$$K_\gamma = \frac{0,750}{0,985 \cdot 0,833} = 0,914 \text{ и } K_P = \frac{K_f}{K_\gamma} = \frac{0,00135}{0,914} = 0,001477.$$

Расхождение между рекомендованным и найденным значением  $K_P$  составляет 0,9%.

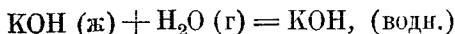
6. А. М. Бауман [ЖПХ, **10**, 1165 (1937)] при изучении давления насыщенного водяного пара над расплавленными едкими кали и натром в присутствии карбонатов и хлоридов щелочных металлов получил для исходного сплава состава 93% КОН + 7%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  следующие данные:

|                              |      |      |      |       |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|
| $P$ , мм . . .               | 200  | 200  | 200  | 500   | 500  | 500  | 500  |
| $t$ . . .                    | 340  | 360  | 380  | 340   | 360  | 380  | 400  |
| % $\text{H}_2\text{O}$ . . . | 6,64 | 4,95 | 3,50 | 10,59 | 8,48 | 6,78 | 5,56 |



Определить теплоту гидратации едкого кали водяным паром до содержания воды, равного 6%.

Решение. Заменяем в уравнении  $\lg K = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$  отношение  $\frac{K_2}{K_1}$  для реакции



отношением давлений насыщенного пара при одинаковом содержании воды в каустике (6%). Последнюю величину находим, построив в координатах температура—содержание влаги изобары  $P_1 = 200$  мм и  $P_2 = 500$  мм. Тогда

$$\lg \frac{500}{200} = \frac{\Delta H}{4,575} \left( \frac{1}{620} - \frac{1}{664} \right),$$

откуда

$$\Delta H = \frac{4,575 \cdot 0,39794 \cdot 620 \cdot 664}{44} = 17030.$$

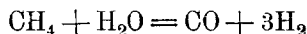
### Задачи

1. Решить пример 2 (стр. 276), приняв, что

1) исходная система состоит из 1 моля  $\text{C}_3\text{H}_8$ ;

2) в равновесной смеси содержится  $x$  молей  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $\sum n_i = 1$ ).

2. Расчет показывает, что при нагревании стехиометрической смеси метана и водяного пара до  $T = 1100$  ( $P = 1$ ) при условии протекания реакции



в равновесной смеси должно содержаться 72,43%  $\text{H}_2$  [В].

Определить константу равновесия этой реакции.

3. Пользуясь данными, приведенными в условии и решении примера 5 (стр. 280), найти равновесное содержание спирта в водно-спиртовом конденсате, образующемся после охлаждения продуктов гидратации этилена.

4. Равновесная концентрация NO при окислении азота воздухом равна:

|                         |      |       |
|-------------------------|------|-------|
| $T$ . . . . .           | 2400 | 3000. |
| Объемный % NO . . . . . | 1,50 | 3,57  |

[В. И. Атрошенко и С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, 1949, стр. 12].

1) Найти константу равновесия при указанных температурах.

2) Вычислить тепловой эффект реакции в интервале 2400—3000°С и сравнить с  $\Delta H_{298} = 21\,600$  [ТК].

Какой вывод можно сделать на основании сопоставления найденного значения  $\Delta H$  с величиной  $\Delta H_{298}$ ?

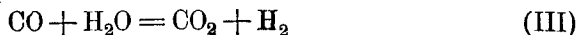
## 5. Степень диссоциации водяного пара по реакции



и углекислоты по реакции

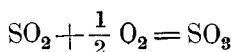
при  $T = 1500$  соответственно равна  $2,21 \cdot 10^{-4}$  и  $4,8 \cdot 10^{-4}$  [В].

Найти константу равновесия реакции

при  $T = 1500$ .

Результат расчета сравнить с табличной величиной 0,37 [В].

6. На основании анализа имеющихся данных А. Ф. Капустинский [Доклады Академии Наук СССР, новая серия, 53, 723 (1946)] предложил для реакции



уравнение

$$\Delta Z^0 = -21055,7 + 5,618T \ln T - 10,4575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 3,21058 \cdot 10^{-6} T^3 - 11,3653.$$

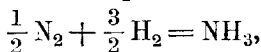
Определить выход  $\text{SO}_3$  из стехиометрической смеси  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , если  $P = 1$  и  $T = 700$ .

## 7. Пользуясь результатом решения задачи 6:

1) определить равновесный состав газа и степень превращения сернистого ангидрида в серный ангидрид при  $P = 1$  и  $T = 700$ , если смесь, поступающая на контактирование, состоит из 7% сернистого ангидрида, 11% кислорода и 82% азота;

2) определить состав газа в том случае, если степень превращения будет равна 0,9.

## 8. Найти выход аммиака по реакции



если на синтез поступает стехиометрическая смесь, а в колонне поддерживаются  $T = 750$  и  $P = 400$ .

Для расчета воспользоваться рис. 62 (стр. 290) и уравнением

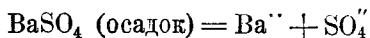
$$\Delta Z^0 = -9070 + 17,388T \lg T - 3,978 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 24,55T \text{ [Кар]}.$$

9. Л. М. Лашаков [ЖФХ, 14, 113 (1940)] рассчитал метанольное равновесие, определив летучесть компонента смеси на основании уравнения (IV, 3). Расчет дал следующие результаты ( $P = 100$ ;  $t = 250$ ;  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$ ):

|                                        |       |       |       |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|
| $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ . . . . .   | 0,91  | 0,636 | 0,4   |
| $f_{\text{CH}_3\text{OH}}$ . . . . .   | 42,22 | 13,40 | 6,585 |
| $f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}^2$ |       |       |       |

Определить на основании этих данных равновесный выход метанола при указанных условиях. Результат расчета сопоставить с экспериментальной величиной, равной  $69,1^{+6}_{-6}$  (мол.) [см. обзор Д. А. Поспехова, ЖХИ, № 7, 18 (1945)].

10. Для реакции



константа равновесия при  $t = 25$  равна  $4,16 \cdot 10^{-7}$  [см. решение задачи 4 (стр. 273)].

Определить растворимость  $\text{BaSO}_4$  в воде при  $t = 25$ .

Результат расчета сравнить с экспериментальной величиной  $m_{298} = 9,57 \cdot 10^{-6}$ . Для расчета воспользоваться значением  $\gamma_{\pm}$ , найденным по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ z_- \sqrt{\mu},$$

где  $\mu$  — ионная сила.

11. М. С. Вревский, К. П. Мищенко и Б. А. Муромцева [ЖРФХО, 59, 528 (1927)] в работе, посвященной изучению диссоциации паров уксусной кислоты и равновесия между ее водными растворами и их парами, нашли следующие значения парциального давления пара мономера  $P_1$  и димера  $P_2$ :

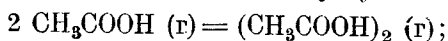
при  $t = 80,09$

|                    |     |      |      |      |      |       |       |
|--------------------|-----|------|------|------|------|-------|-------|
| $P_1$ , мм . . . . | 9,0 | 16,0 | 20,2 | 28,0 | 38,0 | 54,9  | 56,1  |
| $P_2$ , „ . . . .  | 3,3 | 9,0  | 18,0 | 33,0 | 59,6 | 117,0 | 152,2 |

при  $t = 42,00$

|                    |     |     |     |      |      |      |
|--------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| $P_1$ , мм . . . . | 1,1 | 2,7 | 4,2 | 4,4  | 4,6  | 6,5  |
| $P_2$ , „ . . . .  | 0,8 | 3,9 | 7,0 | 13,9 | 26,2 | 32,0 |

Определить: 1) теплоту ассоциации уксусной кислоты в парах



2) соотношение между ассоциированными и неассоциированными молекулами при  $t = 30$ .

## 2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИИ

Влияние различных факторов на степень полноты реакции определяется на основании уравнения (X, 1). Переписав его в виде

$$\frac{n_R^r \cdot n_S^s \dots}{n_B^b \cdot n_C^c} = \frac{K}{K_\gamma} \left( \frac{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин}}}{P} \right), \quad (\text{X}, 3)$$

приходим к выводу, что:

1) повышение температуры благоприятствует течению эндотермической реакции (так как в соответствии с уравне-

нием (X, 3)  $K$  увеличивается с температурой) и уменьшает выход продуктов экзотермической реакции. При высоких давлениях следует учитывать также влияние температуры на  $K_T$ ;

2) давление смещает равновесие в сторону уменьшения объема;

3) инертный газ оказывает влияние, противоположное влиянию давления при неизменном составе смеси (т. е. смещает равновесие в сторону увеличения объема);

4) избыток компонентов увеличивает выход веществ, стоящих в уравнении реакции по другую сторону равенства.

Рассмотренный вопрос тесно связан с вопросом о *направлении процесса*, которое определяется знаком  $\Delta Z$ ; если при данных условиях  $\Delta Z < 0$ , то реакция возможна; если  $\Delta Z > 0$ , то реакция неосуществима; при  $\Delta Z = 0$  система находится в равновесии.

Зная величину  $\Delta Z^0$  или  $K$  (см. главу IX), можно вычислить  $\Delta Z$  по уравнению

$$\begin{aligned}\Delta Z &= \Delta Z^0 + RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} = \\ &= -RT \ln K + RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots}. \quad (\text{X}, 4)\end{aligned}$$

Для грубо ориентировочного суждения о направлении реакции можно воспользоваться следующим приближенным критерием ее осуществимости:

$$\Delta Z^0 \leq +10\,000 \div 20\,000.$$

### Примеры

1. Пользуясь результатом решения примера 1 предыдущего раздела (стр. 276), определить:

1) насколько увеличится степень диссоциации азотноватого ангидрида при  $t=0$ , если давление снизить с  $P=1$  до  $P=0,8$ ;

2) до какого давления надо сжать смесь, чтобы при  $t=0$  степень диссоциации достигла  $8\%$ .

При расчете допустить, что  $K_P$  не зависит от давления.

Решение. 1) В соответствии с результатом решения указанного примера (стр. 276)

$$0,049 = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot P \quad (\text{a})$$

и при  $P=0,8$

$$\frac{4x^2}{1-x^2} = 0,0612,$$

откуда

$$x = \sqrt{\frac{0,0612}{4,0612}} = 0,123,$$

т. е. степень диссоциации возрастет на  $11,8\%$ .

2) Подставляя в уравнение (а)  $x = 0,08$ , получаем

$$0,049 = \frac{4 \cdot 0,08^2}{1 - 0,05^2} \cdot P = \frac{0,0256 \cdot P}{0,9975},$$

откуда

$$P = \frac{0,049 \cdot 0,9975}{0,0256} \approx 1,9.$$

2. Обсудить влияние инертного газа на аммиачное равновесие. Расчеты произвести для  $N_{\text{ин.}} = 0,08; 0,20; 0,40$ , считая во всех случаях  $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$ ,  $P = 300$  и  $T = 750$ . В указанных условиях  $K_T = 0,75$  и  $K = 0,00494$  [см. задачу 8 (стр. 282) и рис. 62 (стр. 290)].

Решение. Если расчет вести на 2 моля исходной смеси, то в данном случае в соответствии с уравнением (X, 3)

$$\frac{x(2-x)}{(a-0,5x)^{0,5}(b-1,5x)^{1,5}} = \frac{0,00494 \cdot 300}{0,75} = 1,976,$$

где  $a$  — число молей азота в 2 молях смеси;

$b$  — число молей водорода в 2 молях смеси.

Первый расчет ( $N_{\text{ин.}} = 0,08$ ):

$$\frac{x(2-x)}{(0,46-0,5x)^{0,5}(1,38-1,5x)^{1,5}} = 1,976,$$

откуда

$$x \approx 0,42,$$

что отвечает

$$\frac{0,42 \cdot 100}{2 - 0,42} = 26,6\% \text{ NH}_3.$$

Второй расчет ( $N_{\text{ин.}} = 0,20$ ):

$$\frac{x(2-x)}{(0,4-0,5x)^{0,5}(1,2-1,5x)^{1,5}} = 1,976,$$

откуда

$$x \approx 0,34 (20,5\% \text{ NH}_3).$$

Третий расчет ( $N_{\text{ин.}} = 0,40$ ):

$$\frac{x(2-x)}{(0,3-0,5x)^{0,5}(0,9-1,5x)^{1,5}} = 1,976,$$

откуда

$$x \approx 0,22 (12,4\% \text{ NH}_3).$$

3. Пользуясь данными, приведенными в условии и решении примера 4 (стр. 278), обсудить влияние избытка водорода на течение реакции синтеза метанола. Расчеты произвести для  $\text{H}_2 : \text{CO} = 3, 4$  и 5.

Решение. Обозначим через  $m$  число молей  $H_2$  на 1 моль  $CO$ . Тогда уравнение (X, 1) в соответствии с данными, найденными при решении указанного примера, примет следующий вид:

$$1,43 \cdot 10^{-5} = 0,434 \frac{x}{(1-x)(m-2x)^2} \left( \frac{300}{1+m-2x} \right)^{1-3}$$

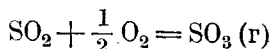
или

$$\frac{x(1+m-2x)^2}{(1-x)(m-2x)^2} = 2,97.$$

Подставляя в это уравнение последовательно  $m = 3, 4$  и  $5$ , методом подбора находим следующие значения  $x$  и процентное содержание метанола:

|                    |       |       |        |
|--------------------|-------|-------|--------|
| $m$ . . . . .      | 3     | 4     | 5      |
| $x$ . . . . .      | 0,558 | 0,616 | 0,648  |
| % $CH_3OH$ . . . . | 19,35 | 16,35 | 13,878 |

4. Показать, что для реакции



равновесная степень окисления сернистого ангидрида в серный ангидрид равна

$$y = \frac{K_P \cdot P_{O_2}^{0,5}}{1 + K_P \cdot P_{O_2}^{0,5}}.$$

Какие выводы можно сделать из этого уравнения?

Решение. Из уравнения

$$K_P = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}}$$

следует, что

$$\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} = \frac{1}{K_P \cdot P_{O_2}^{0,5}} \quad \text{и} \quad \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} + 1 = \frac{1}{K_P \cdot P_{O_2}^{0,5}} + 1,$$

откуда в свою очередь вытекает, что

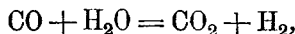
$$\frac{P_{SO_2} + P_{SO_3}}{P_{SO_3}} = \frac{1 + K_P \cdot P_{O_2}^{0,5}}{K_P \cdot P_{O_2}^{0,5}}$$

или искомое уравнение.

Из найденного уравнения следует, что выход серного ангидрида тем больше зависит от содержания кислорода в равновесной смеси, чем выше температура (так как с ростом температуры константа равновесия уменьшается). При низкой температуре, когда  $K_P \gg n_{O_2}$ ,  $y \rightarrow 1$  независимо от величины  $P_{O_2}$ .

Поэтому, например, если проводить процесс в две стадии — первую при  $t=575$ , а вторую при  $t=450$ , и при этом работать на углистом колчедане (что приведет к уменьшению процента  $O_2$ ), то при  $t=450$ , даже при большом содержании угля, выход серного ангидрида уменьшится очень незначительно (при  $8\% C$  на  $0,8\%$ ); при  $t=575$  уменьшение выхода велико (при  $8\% C$  на  $5,4\%$ ).

5. Показать на примере реакции



что максимальная концентрация продуктов реакции будет получена при стехиометрическом соотношении между исходными веществами.

Решение. Допустим, что в 1 моле равновесной смеси молярные доли окиси углерода, водяного пара, уголекислоты, водорода и инертного газа равны  $N_{CO}$ ,  $N_{H_2O}$ ,  $N_{CO_2}$ ,  $N_{H_2}$  и  $N_{ин.}$ , а отношение водяного пара к окиси углерода равно  $r$ . Введем обозначение

$$r = \frac{N_{H_2O}}{N_{CO}}.$$

Тогда

$$\frac{N_{H_2O}}{r} + N_{H_2O} = 1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин.},$$

откуда

$$N_{H_2O} + rN_{H_2O} = r(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин.});$$

поэтому

$$N_{H_2O} = \frac{r}{1+r}(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин.}) \quad \text{и}$$

$$N_{CO} = \frac{1}{1+r}(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин.}).$$

На основании найденных значений  $N_i$  константа равновесия рассмотренной реакции равна

$$K = \frac{N_{CO_2} \cdot N_{H_2} (1+r)^2}{(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин.})^2 \cdot r}$$

или

$$y = \frac{r}{(1+r)^2} = \frac{N_{CO_2} \cdot N_{H_2}}{(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{ин.})^2 \cdot K},$$

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{(1+r)^2 - 2r(1+r)}{(1+r)^4} = \frac{1-r}{(1+r)^3}.$$

Приравнявая производную нулю, находим

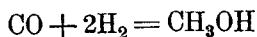
$$r = 1.$$

Так как

$$\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} = \frac{(1+r)^3 - (1-r) \cdot 3(1+r)^2}{(1+r)^6} < 0,$$

то при  $r=1$  выход продуктов реакции будет максимальным.

6. Если принять  $\Sigma n_i = 1$  и  $K_i = 1$ , то, как было показано [Л. Чашник, Химстрой, 7, 416 (1935)], для реакции



$$\frac{4K_P \cdot P^2}{3^3} = \frac{x}{\left[ 1 - x - \frac{i}{1 - 3 \frac{MK'}{A} \cdot x} \right]^3} \quad (\text{a})$$

и

$$C = 1,43 MK' \cdot x. \quad (\text{б})$$

В этих уравнениях:

- $x$  — доля метанола в равновесной смеси;
- $A$  — объем свежего газа в куб. метрах;
- $M$  — объем циркуляционного газа в куб. метрах;
- $i$  — доля инертного газа в равновесной смеси;
- $K'$  — степень достижения равновесия;
- $C$  — практический выход метанола в килограммах.

Показать справедливость уравнения (а). Считать, что содержание инертных газов в реакционном газе и в продуцируемом газе одинаково (это допущение приводит к незначительной ошибке, так как фактическое содержание метанола в реакционной смеси составляет несколько процентов).

Решение. Обозначим через  $d$  долю инертного газа; тогда

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = xP; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{2}{3}(1 - x - d)P;$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{1}{3}(1 - x - d)P; \quad P_{\text{ин.}} = d \cdot P.$$

$$K_P = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = \frac{x \cdot P}{\frac{1}{3}(1 - x - d)P \cdot \frac{2^2}{3^2}(1 - x - d)^2 P^2} = \frac{3^3 \cdot x}{4(1 - x - d)^3 P^2}$$

или

$$\frac{K_P \cdot P^2 \cdot 4}{3^3} = \frac{x}{(1 - x - d)}. \quad (\text{в})$$

Так как из трех молекул получается одна, то на 1 моль метанола расходуется

$$\frac{C \cdot 3 \cdot 22,4}{32,0} = 2,1 C \text{ м}^3 \text{ смеси.}$$

Из системы будет выдваться

$$A - 2,1 C \text{ м}^3.$$

Тогда баланс инертного газа выразится следующим образом:

$$A \cdot i = (A - 2,1 C) d \quad \text{или} \quad d = \frac{A}{A - 2,1 C}.$$



Так как 1 м<sup>3</sup> метанола весит  $\frac{32,0}{22,4} = 1,43$  кг, то получим

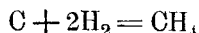
$$U = 1,43 MK' \cdot x,$$

т. е. уравнение (б). Поэтому доля инертного газа в смеси равна

$$d = \frac{A \cdot i}{A - 2,1 \cdot 1,43 \cdot MK' \cdot x} = \frac{i}{1 - 3 \frac{MK'}{A} x};$$

подставляя это значение в уравнение (в), получим уравнение (а).

7. Для реакции



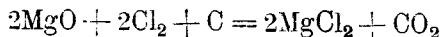
$\Delta Z_{1000}^0 = 4610$  [В, 449]. Возможно ли образование метана при  $T = 1000$  и  $P = 1$ , если газ, поступающий на реакцию, состоит из 10%  $CH_4$ , 80%  $H_2$  и 10%  $N_2$ ?

Решение. В соответствии с уравнением (X, 4)

$$\begin{aligned} \Delta Z &= RT \ln \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + \Delta Z^0 = 4,575 \cdot 1000 \lg \frac{0,1}{0,8^2} + 4610 = \\ &= -3690 + 4610 = 920. \end{aligned}$$

Так как  $\Delta Z > 0$ , то предполагаемая реакция неосуществима; будет происходить крекинг метана.

С. И. Г. Щербаков и А. К. Распопина [Уральская техника, 7, № 5/6, 16 (1931)] нашли, что реакция



идет в пределах 200—300°С в направлении получения безводного хлористого магния.

Обосновать этот факт термодинамически с помощью следующих данных [ТК, 468, 381, 807, 781, 789; Кар, 516]:

| Вещество . . .           | MgO      | Cl <sub>2</sub> | C    | MgCl <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
|--------------------------|----------|-----------------|------|-------------------|-----------------|
| $\Delta H_{298}^0$ . . . | -146 100 | 0               | 0    | -153 300          | -94 030         |
| $\Delta S_{298}^0$ . . . | 6,55     | 53,31           | 1,40 | 21,4              | 51,08           |

Решение. Для указанной реакции

$$\Delta H_{298} = 2(-153\,300) + (-94\,030) - 2(-146\,100) = -108\,430,$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 21,4 + 51,08 - 2 \cdot 6,55 - 2 \cdot 53,31 - 1,40 = -27,24.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (IX, 19)

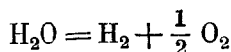
$$\Delta Z_{298}^0 = -108\,430 - 298,2(-27,24) = -100\,310.$$

Хотя найденная величина относится к стандартным условиям (в течение всего процесса  $P_{Cl_2} = 1$  и  $P_{CO_2} = 1$ ), однако она много

меньше нуля; поэтому реакцию можно считать идущей практически в любых условиях. Что касается того, что расчет произведен на  $t = 25$ , то это несущественно, так как температурный интервал невелик ( $\sim 250$ ), и хотя реакция экзотермическая, однако  $\Delta Z^0$  при  $t = 200 - 300$  будет мало отличаться от  $\Delta Z^0_{298}$ .

### Задачи

#### 1. Логарифм константы равновесия реакции



при  $T = 2400$  равен  $-2,41$  [В].

До какой величины надо повысить давление для того, чтобы степень диссоциации водяного пара уменьшилась вдвое, если вначале  $P = 0,5$ ?

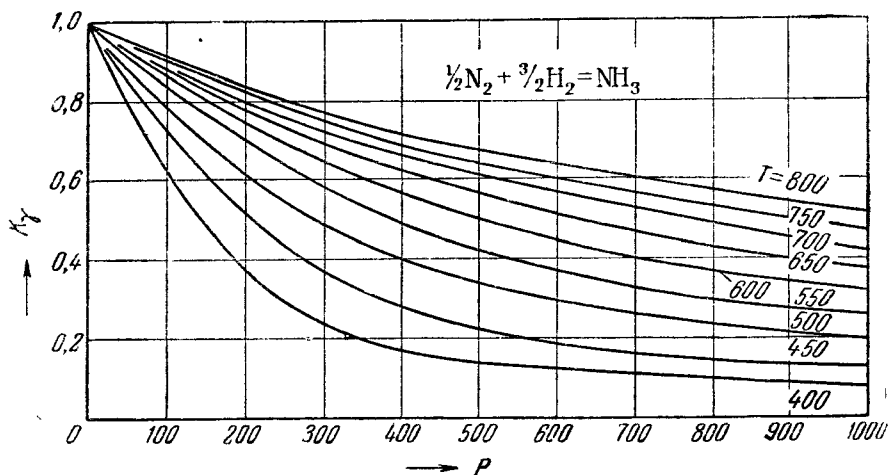
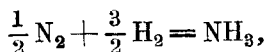


Рис. 62.

#### 2. Обсудить влияние давления на реакцию синтеза аммиака



если поступающая в колонну синтеза смесь состоит из 25%  $\text{N}_2$  и 75%  $\text{H}_2$  и температура поддерживается равной  $750^\circ \text{K}$ . Для расчета воспользоваться графиком  $K_T = \varphi(P, T)$  (рис. 62) и результатами решения задачи 8 (стр. 282).

Расчет произвести в интервале  $100 - 900 \text{ атм}$  через каждые  $200 \text{ атм}$ .

Какие выводы можно сделать из сопоставления результатов решений настоящей задачи и примера 2?

3. Показать, что доля вновь образующегося аммиака в смеси после реакции синтеза равна

$$N_{\text{NH}_3}'' = \frac{N_{\text{NH}_3}' - N_{\text{NH}_3}'}{1 + N_{\text{NH}_3}'} \quad (\text{a})$$

доля инертного газа после реакции равна

$$N_{\text{ин.}}'' = \frac{N_{\text{ин.}}' (1 + N_{\text{NH}_3}')}{1 + N_{\text{NH}_3}'} \quad (\text{б})$$

и концентрации водорода и азота равны

$$N_{\text{H}_2}'' = \frac{N_{\text{H}_2}' (1 + N_{\text{NH}_3}') - 1,5 (N_{\text{NH}_3}'' - N_{\text{NH}_3}')}{1 + N_{\text{NH}_3}'}$$

и

$$N_{\text{N}_2}'' = \frac{N_{\text{N}_2}' (1 + N_{\text{NH}_3}') - 0,5 (N_{\text{NH}_3}'' - N_{\text{NH}_3}')}{1 + N_{\text{NH}_3}'} \quad (\text{в})$$

В этих уравнениях индексы (') и (") относятся соответственно к начальному и конечному составам смеси.

4. Газ, поступающий на синтез, имеет следующий состав: 70%  $\text{H}_2$ , 24,5%  $\text{N}_2$ , 3,5%  $\text{NH}_3$  и 2%  $\text{CH}_4$ ; после реакции в газе содержится 17%  $\text{NH}_3$ .

Пользуясь уравнением, выведенным при решении задачи 3, найти: 1) процент вновь образовавшегося аммиака; 2) увеличение содержания инертного газа; 3) изменение соотношения  $\text{H}_2 : \text{N}_2$ .

Каким образом можно было бы добиться увеличения соотношения  $\text{H}_2 : \text{N}_2$ ?

5. На основании результатов решения задачи 1 определить, сколько водорода надо прибавить к 1 молю пара для того, чтобы при  $P = 0,5$  степень диссоциации понизилась до 0,015.

6. На основании результатов решения примера 3 (стр. 278) определить возможность достижения указанного в условии этого примера выхода серного ангидрида, если газ будет содержать 7% сернистого ангидрида и 11%  $\text{O}_2$ .

7. Полуводяной газ, состоящий из 34% окиси углерода, 36% водорода, 7% уголекислоты и 23% азота с метаном, подвергается конверсии при  $P = 1$  и  $T = 800$ .

Найти расход водяного пара, обеспечивающий конверсию окиси углерода на 94%, если  $(K_P)_{800} = 4,038$  [В].

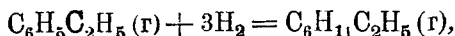
8. С помощью уравнения, найденного при решении примера 6, определить равновесную концентрацию  $\text{CH}_3\text{OH}$ , если при  $t = 390$  и  $P = 300$   $K_P = 1,43 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_T = 0,434$ ;  $i = 0,1$ ;  $K' = 0,50$  и  $\frac{M}{A} = 5$ .

Результат расчета сравнить с результатом решения задачи 9 (стр. 282).

9. Найти давление, необходимое для осуществления реакции синтеза метана в условиях примера 7.

10. Изменится ли направление реакции, рассмотренной в примере 7, если в первоначально взятой смеси при неизменном соотношении между водородом и метаном содержание азота увеличится до 55%?

11. На основании исследования реакции

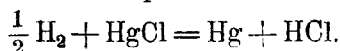


проведенного в интервале 232—292° С, А. А. Введенский, С. Г. Винникова, В. Р. Жаркова и Б. М. Фундылер [ЖОХ, 2, 718 (1933)] предложили уравнение

$$\lg K = \frac{9620}{T} - 18,041.$$

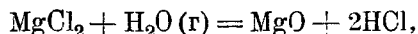
Найти температуру, при которой эта реакция станет осуществимой, если первоначальная газовая смесь состоит из 10% этилбензола, 50% водорода и 40% этилциклогексана, а  $P = 1$ .

12. Гальванический элемент работает за счет протекания реакции



Определить направление реакции и вычислить  $\Delta Z_{298}^0$ , если при  $t = 25$   $P_{\text{H}_2} = 0,9$  и  $P_{\text{HCl}} = 0,01$  э. д. с. равна 0,011 вольта.

13. Обсудить возможность получения соляной кислоты по реакции



если  $(\Delta Z_{298}^0)_{\text{MgCl}_2} = -141\,500$ ,  $(\Delta Z_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = -54\,635$ ,  $(\Delta Z_{298}^0)_{\text{MgO}} = -136\,400$  и  $(\Delta Z_{298}^0)_{\text{HCl}} = -22\,740$  [Кар].

### 3. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ СЛОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ

Расчет равновесия сложных процессов (одновременно протекающие реакции) осуществляется совместным решением уравнений, определяющих константы равновесия всех реакций. Для упрощения расчета предварительно исключают те реакции, для которых константы равновесия или очень малы или очень велики.

#### Примеры

1. Найти состав равновесной смеси при  $T = 800$  в процессе изомеризации нормального пентана; учесть возможность протекания реакций



и



Принять, что при  $T = 800$

$$\Delta Z_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^0 = 58\,770, \Delta Z_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^0 = 57\,840 \text{ и } \Delta Z_{\text{C(CH}_3)_4}^0 = 61\,930 \quad [\text{В. 449}].$$

Решение. В соответствии с приведенным значением  $\Delta Z_i^0$  находим

$$\Delta Z_I^0 = 57\,840 - 58\,770 = -930 \text{ и } \Delta Z_{II}^0 = 61\,930 - 58\,770 = 3160,$$

откуда

$$\lg K_I = -\frac{-930}{4,575 \cdot 800} = 0,2541 \text{ и } K_I = 1,795$$

и

$$\lg K_{II} = -\frac{3160}{4,575 \cdot 800} = -0,8634 \text{ и } K_{II} = 0,137.$$

Будем исходить из 1 моля равновесной смеси, которая состоит из  $x$  молей *изо*-пентана,  $y$  молей тетраметилметана и  $(1-x-y)$  молей пентана. Тогда

$$K_I = \frac{P_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}}{P_{\text{C}_5\text{H}_{12}}} = \frac{x \cdot P}{(1-x-y)P} \quad (\text{а})$$

или

$$\frac{x}{1-x-y} = 1,795$$

и

$$K_{II} = \frac{P \cdot y}{(1-x-y)P} \quad (\text{б})$$

или

$$\frac{y}{1-x-y} = 0,137.$$

Полученную систему уравнений можно решить обычным путем. Однако для упрощения расчетов применяют некоторое преобразование; введем обозначения:

$$x + y = u \text{ и } 1 - x - y = 1 - u.$$

Тогда уравнениям (а) и (б) можно придать следующий вид:

$$K_I = \frac{x}{1-u} \text{ и } K_{II} = \frac{y}{1-u}$$

или

$$K_I(1-u) = x \quad (\text{в})$$

и

$$K_{II}(1-u) = y, \quad (\text{г})$$

откуда

$$(K_{II} + K_I)(1-u) = x + y = u \text{ и } u = \frac{K_I + K_{II}}{K_I + K_{II} + 1}.$$

В условиях данного примера

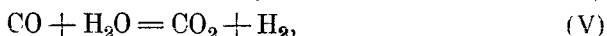
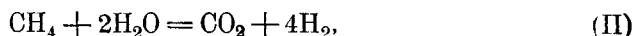
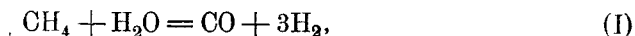
$$u = \frac{1,795 + 0,137}{1,795 + 0,137 + 1} = \frac{1,932}{2,932} = 0,659.$$

Поэтому в соответствии с уравнениями (в) и (г)

$$x = 1,795(1 - 0,659) = 0,612 \text{ и } y = 0,137(1 - 0,659) = 0,0467.$$

Следовательно, в равновесной смеси будет 61,2% *изо*-пентана, 4,7% тетраметилметана и 34,1% пентана.

2. Найти равновесный состав газовой смеси, получающейся в результате конверсии метана водяным паром при  $T = 900$ ,  $P = 1$  и  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 4:1$ . При решении обсудить возможность протекания следующих реакций:



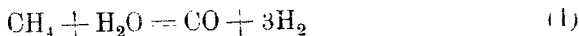
Для расчета воспользоваться следующими данными [В, 229, 296, 301, 302]:

|             |       |                        |                        |                        |                        |
|-------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Реакция .   | I     | II                     | III                    | IV                     | V                      |
| $K_P$ . . . | 1,306 | 2,879                  | 3,077                  | 2,356                  | 2,204                  |
| Реакция .   | VI    | VII                    | VIII                   | IX                     | X                      |
| $K_P$ . . . | 5,192 | $1,080 \cdot 10^{-23}$ | $7,491 \cdot 10^{-12}$ | $1,442 \cdot 10^{-12}$ | $3,180 \cdot 10^{-12}$ |

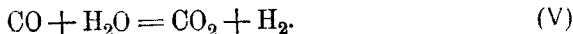
Вычисления произвести в предположении, что избыток водяного пара исключает выделение углерода.

Решение. Расчет упрощается, во-первых, потому, что из десяти реакций независимыми являются пять; во-вторых, для реакций

(VII—X) константы равновесия столь малы, что эти реакции протекают в ничтожной степени. Реакции (III), (IV) и (VI) исключаются по условию. Таким образом, весь расчет можно свести к вычислению равновесия реакций



и



Обозначим через  $x$  число молей  $\text{CH}_4$ , прореагировавших по уравнению (I), и через  $y$  — число молей  $\text{CO}$ , прореагировавших по уравнению (V). Тогда

$$n_{\text{CH}_4} = 1 - x$$

$$n_{\text{CO}_2} = y$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 4 - x - y$$

$$n_{\text{H}_2} = 3x + y$$

$$n_{\text{CO}} = x - y$$

$$\sum n_i = 5 + 2x$$

В соответствии с уравнением (X, 1)

$$K_I = 1,306 = \frac{(x-y)(3x+y)^3}{(1-x)(4-x-y)(5+2x)^2} \quad (a)$$

и

$$K_V = 2,204 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(4-x-y)} \quad (б)$$

Расчет осуществляем подбором:

|                               |        |        |        |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| Принимаемое значение $x$      | 0,9    | 0,95   | 0,92   |
| Величина $y$ из уравнения (б) | 0,5677 | 0,5826 | 0,5735 |
| Правая часть уравнения (а)    | 0,990  | 2,530  | 1,368  |

Интерполяцией находим  $x \approx 0,938$  и  $y \approx 0,579$ . В соответствии с этими значениями в равновесной смеси будет:

$$\begin{aligned} 1 - 0,938 &= 0,062 \text{ моля} = 0,90\% \text{ CH}_4 \\ 0,579 & \text{ „} = 8,42\% \text{ CO}_2 \\ 4 - 0,938 - 0,579 &= 2,483 \text{ „} = 36,11\% \text{ H}_2\text{O} \\ 3 \cdot 0,938 + 0,579 &= 3,393 \text{ „} = 49,35\% \text{ H}_2 \\ 0,938 - 0,579 &= 0,359 \text{ „} = 5,22\% \text{ CO} \end{aligned}$$

Всего = 6,876 моля

3. Обсудить возможность фиксации азота при  $T = 2000$  и  $3500$  по реакции



Можно ли пренебречь диссоциацией водорода



которая уменьшает степень использования азота?

Для расчета воспользоваться следующими данными [ТК, 970, 969, 389, 785, 789, 781, 352]:

| Вещество     | $S_{298}^0$ | $\Delta H_{298}$ | $C_p$                                                                |
|--------------|-------------|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $\text{N}_2$ | 45,79       | 0                | $6,65 + 1,00 \cdot 10^{-3} \cdot T$                                  |
| $\text{H}_2$ | 31,23       | 0                | $6,65 + 0,69 \cdot 10^{-3} \cdot T$                                  |
| C            | 1,40        | 0                | $2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T^2}$ |
| HCN          | 48,23       | 30 900           | $10,13 + 2,08 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{2,49 \cdot 10^5}{T^2}$   |
| H            | 27,40       | 51 900           | 4,97                                                                 |

Решение. Найдем уравнение зависимости константы от температуры для реакции (I):

$$\Delta Z_{298}^0 = 30\,900 - 298,2(48,23 - 0,5 \cdot 45,79 - 0,5 \cdot 31,23 - 1,40) = \\ = 30\,900 - 2481 = 28\,419,$$

$$\Delta a = 10,13 - (0,5 \cdot 6,65 + 0,5 \cdot 6,65 + 2,673) = 0,807,$$

$$\Delta b = [2,08 - (0,5 \cdot 1,00 + 0,5 \cdot 0,69 + 2,617)] \cdot 10^{-3} = -1,382 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta c' = [(-2,49) - (-1,169)] \cdot 10^5 = -1,321 \cdot 10^5.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (II, 24)

$$30\,900 = \Delta H_0 + 0,807 \cdot 298,2 - 0,691 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + \frac{1,321 \cdot 10^5}{298,2},$$

откуда

$$\Delta H_0 = 30\,900 - 240,6 + 61,5 - 443 = 30\,278.$$

В соответствии с уравнением (IX, 7)

$$28\,419 = 30\,278 - 0,807 \cdot 298,2 \cdot 2,303 \cdot 2,47451 + 0,691 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 - \\ - \frac{0,6605 \cdot 10^5}{298,2^2} + 298,2I,$$

откуда

$$I = \frac{28\,419 - 30\,278 + 1371 - 61,5 + 0,7}{298,2} = -\frac{548,8}{298,2} = -1,84.$$



Наконец, в соответствии с уравнением (IX, 6)

$$\lg K_I = -\frac{30278}{4,575T} + \frac{0,807}{1,987} \lg T - \frac{1,382 \cdot 10^{-3}}{9,150} T + \frac{1,321 \cdot 10^4}{9,150T^2} + \frac{1,84}{4,575}$$

или

$$\lg K_I = -\frac{6618}{T} + 0,406 \lg T - 0,000151 T + \frac{14437}{T^2} + 0,4022.$$

Найдем уравнение зависимости константы равновесия от температуры для реакции (II):

$$\Delta Z_{298}^0 = 103\,800 - 298,2 (2 \cdot 27,40 - 31,23) = 96\,770.$$

В соответствии с уравнением (II, 24)

$$103\,800 = \Delta H_0 + 3,29 \cdot 298,2 - 0,345 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2,$$

откуда

$$\Delta H_0 = 103\,800 - 981 + 31 = 102\,850.$$

В соответствии с уравнением (IX, 7)

$$\begin{aligned} 96\,770 &= 102\,850 - 3,29 \cdot 298,2 \cdot 2,303 \cdot 2,47451 + \\ &+ 0,345 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 + 298,27, \end{aligned}$$

откуда

$$I = \frac{96\,770 - 102\,850 + 5591 - 31}{298,2} = \frac{-520}{298,2} = -1,744.$$

Наконец, в соответствии с уравнением (IX, 6)

$$\lg K_{II} = -\frac{103\,800}{4,575T} + \frac{3,29}{1,987} \lg T - \frac{0,345 \cdot 10^{-3}}{9,150} T + \frac{1,744}{4,575}$$

или

$$\lg K_{II} = -\frac{22690}{T} + 1,656 \lg T - 0,0000377 T + 0,3812.$$

По найденным уравнениям  $\lg K = \varphi(T)$  вычисляем константы равновесия. При  $T = 2000$

$$\begin{aligned} \lg K_I &= -\frac{6618}{2000} + 0,406 \cdot 3,30103 - 0,000151 \cdot 2000 + \frac{14437}{2000^2} + 0,4022 = \\ &= -3,309 + 1,340 - 0,302 + 0,004 + 0,4022 = -1,8648 = \bar{2},1352 \end{aligned}$$

и

$$K_I = 0,0137;$$

$$\lg K_{II} = -\frac{22\,690}{2000} + 1,656 \cdot 3,301 - 0,04377 \cdot 2000 + 0,3812 =$$

$$= -11,345 + 5,466 - 0,0754 + 0,3812 = -5,5772 = \bar{6},4228$$

и

$$K_{II} = 2,65 \cdot 10^{-6}.$$

Из полученных данных следует, что при  $T = 2000$  диссоциацию водорода в расчет можно не принимать.

Определяем выход HCN:

$$K_I = \frac{x}{(0,5 - 0,5x)^{0,5}(0,5 - 0,5x)^{0,5}} \quad \text{или} \quad 0,0137 = \frac{x}{0,5 - 0,5x},$$

откуда

$$0,0068 - 0,0068x = x \quad \text{и} \quad x = \frac{0,0068}{1,0068} = 0,00675 \approx 0,7\% \text{ HCN}.$$

Производим расчет при  $T = 3500$ :

$$\lg K_I = -\frac{6618}{3500} + 0,406 \lg 3500 - 0,000151 \cdot 3500 + \frac{14\,437}{3500^2} + 0,4022 =$$

$$= -1,891 + 1,439 - 0,5285 + 0,0012 + 0,4022 = -0,5771 = \bar{1},4229$$

и

$$K_I = 0,265;$$

поэтому

$$0,265 = \frac{x}{0,5 - 0,5x} \quad \text{и} \quad x = \frac{0,1325}{1,1325} = 0,117 = 11,7\%.$$

$$\lg K_{II} = -\frac{22\,690}{3500} + 1,656 \lg 3500 - 0,0000377 \cdot 3500 + 0,3812 =$$

$$= -6,483 + 5,869 - 0,1320 + 0,3812 = -0,3648 = \bar{1},6352$$

и

$$K_{II} = 0,432.$$

Так как

$$K_{II} = \frac{(2x)^2}{1-x} \left( \frac{P}{1+x} \right)^{2-1} = \frac{4x^2}{1-x^2},$$

то

$$0,432 = \frac{4x^2}{1-x^2} \quad \text{и} \quad 0,432 - 0,432x^2 = 4x^2,$$

откуда

$$x = \sqrt{\frac{0,432}{4,432}} = 0,312.$$

Следовательно,

$$\frac{2 \cdot 0,312}{1 + 0,312} \cdot 100 = \frac{624}{1,312} = 47,6\% \text{ H}.$$

Результат расчетов показывает, что при  $T = 3500$  диссоциацией водорода пренебрегать нельзя. Поэтому производим расчет с учетом диссоциации водорода: обозначим через  $x$  — число молей  $N_2$ , прореагировавших по уравнению (I), и через  $y$  — число молей  $H_2$ , прореагировавших по уравнению (II). Тогда в равновесной смеси будет:

$$n_{N_2} = 0,5 - x$$

$$n_{H_2} = 0,5 - x - y$$

$$n_{HCN} = 2x$$

$$n_H = 2y$$

$$\Sigma = 1 + y$$

Поэтому

$$0,265 = \frac{2x}{\sqrt{0,5-x} \sqrt{0,5-x-y}} \quad \text{и} \quad 0,432 = \frac{4y^2}{(0,5-y-x)(1+y)}.$$

Методом подбора получаем

$$x \approx 0,04 \quad \text{и} \quad y \approx 0,187,$$

т. е. в равновесной смеси будет 38,8%  $N_2$ , 23,0%  $H_2$ , 6,7%  $HCN$  и 31,5%  $H$ .

### Задачи

1. В процессе получения воздушного газа протекают следующие реакции:



Зависимость  $K_I$  и  $K_{II}$  от температуры можно представить следующими приближенными уравнениями:

$$\lg K_I = \frac{20600}{T} + 0,153 \quad \text{и} \quad \lg K_{II} = \frac{5794}{T} + 4,680$$

[Кар].

На основании значений констант равновесия при  $T = 600, 800, 1000$  и  $1200$  сделать выводы о течении рассматриваемого процесса.

2. Процесс изомеризации нормального гептана может протекать по следующим направлениям:

|                                          |        |
|------------------------------------------|--------|
| <i>n</i> -гептан = 2-метилгексан,        | (I)    |
| <i>n</i> -гептан = 3-метилгексан,        | (II)   |
| <i>n</i> -гептан = 3-этилпентан,         | (III)  |
| <i>n</i> -гептан = 2,2-диметилпентан,    | (IV)   |
| <i>n</i> -гептан = 2,3-диметилпентан,    | (V)    |
| <i>n</i> -гептан = 2,4-диметилпентан,    | (VI)   |
| <i>n</i> -гептан = 3,3-диметилпентан,    | (VII)  |
| <i>n</i> -гептан = 2, 2,3-триметилбутан. | (VIII) |

По спектроскопическим данным были найдены следующие константы равновесия этих реакций [B]:

|                                   |      |      |                                    |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------------------------------------|------|------|
| <i>T</i> . . . 400                | 600  | 800  | <i>T'</i> . . . 400                | 600  | 800  |
| <i>K<sub>I</sub></i> . . . 3,68   | 1,77 | 1,24 | <i>K<sub>V</sub></i> . . . 9,57    | 2,88 | 1,55 |
| <i>K<sub>II</sub></i> . . . 3,87  | 2,36 | 1,85 | <i>K<sub>VI</sub></i> . . . 2,46   | 0,60 | 0,30 |
| <i>K<sub>III</sub></i> . . . 0,40 | 0,29 | 0,25 | <i>K<sub>VII</sub></i> . . . 3,16  | 0,80 | 0,43 |
| <i>K<sub>IV</sub></i> . . . 4,73  | 0,74 | 0,31 | <i>K<sub>VIII</sub></i> . . . 2,09 | 0,38 | 0,17 |

Рассчитать состав равновесной смеси и сделать выводы из полученных данных.

3. На основании результатов решения примера 2 проверить справедливость допущения о невозможности выделения углерода, положенного в основу этого расчета.

## ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ \*

### ГЛАВА I

2. 1)  $A = -596$ ; 2)  $A = -360$ .
3.  $t = 24$ .
4. 2)  $A = -2920$ .
5.  $\Delta U = 457,9$  ккал/кг, что отличается от табличной величины на  $0,5\%$ .
6. 1)  $A = 47\,000$  атм · мл; 2) Нет, так как расхождение ( $23\%$ ) лежит далеко за пределами погрешности экспериментальных данных.
7.  $U^r = 11\,600$ .
8.  $A = -529\,500$  ккал/м<sup>3</sup> =  $1,44$  квт-ч/м<sup>3</sup> =  $1,93$  лс-ч/м<sup>3</sup> =  $687$  квт-ч/1 м<sup>3</sup> кислорода.
10.  $Q = 42,8$  ккал.
11. 1)  $Q_V = 781\,100$ .

### ГЛАВА II

#### Раздел 1

1.  $\Delta H = 10,519$ .
2.  $\Delta H = -11,21$ .
3.  $\Delta H = -22,03$ .
4.  $\Delta H = -73,3$ .
5. 1)  $\Delta H = -189,60$ ; 2)  $\Delta H = -153,3$ .
6.  $\Delta H = -482,2$ . Максимальное расхождение равно  $1,3$  ккал ( $0,27\%$ ).
7. Нет, так как различие между  $Q_P$  и  $Q_V$  ( $0,546$  ккал) выходит за пределы точности теплот сгорания С и СО.
8.  $\Delta H = -2,80$ ; совпадение в пределах точности опыта.
10.  $\Delta H = -811,6$ .
11.  $\Delta H = 14,179$  ( $0,6\%$ ).
12.  $\Delta H = -114,89$ ;  $-39,65$ ;  $-99,73$ .
13.  $\Delta H = 13,51$  ( $0,24$  ккал;  $1,75\%$ ).
14. 1)  $\Delta H = 6,57$ ; 2)  $\Delta H = 12,13$ ; 3)  $\Delta H = 18,70$ .
15.  $\Delta H = 0,64$ .
16.  $\Delta H = 1,17$ .

---

\* В скобках указано расхождение между вычисленными величинами и приведенными в условии задачи.

17.  $\Delta H = 0,45$ .
18.  $\Delta H = -2,39$ .
19.  $\Delta H = -183,84$  (4,91 ккал;  $2,50\%$ ).
20.  $\Delta H = -54,300$ .
21.  $\Delta H = -99,58$  (0,13 ккал;  $0,13\%$ ).
22.  $\Delta H = -24,6$ .
23. 1)  $\Delta H = 12,49$ ; 2)  $\Delta H = -337,23$ .
24.  $\Delta H = -30,73$  (0,39 ккал;  $1,30\%$ ).
25.  $2,9 : 1,0$ .
26. 30130 ккал.
27. 1)  $2,97 : 1$ ; 2)  $3,30 : 1$ .

## Раздел 2

1.  $\Delta H = -18,6$  ( $8,10\%$ ).
2.  $\Delta H = 203,1$  ( $1,20\%$ ).
3.  $\Delta H = -117,6$  ( $4,40\%$ ).
4. 1)  $\Delta H = 44,5$  ( $3,30\%$ ); 2)  $\Delta H = -53,8$  ( $3,20\%$ ).
5.  $\Delta H = -101,8$  ( $1,80\%$ ).
6.  $\Delta H = -530$  ( $0,110\%$ ).
7.  $\Delta H = -537,5$  ( $0,20\%$ ).
8.  $\Delta H = -1232,8$ .

## Раздел 3

1. 246 ккал.
2. Нет, так как расхождение ( $110\%$ ) лежит за пределами ошибок опыта.
3. 1)  $C_P = 47,66 + 2,40 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{5,16 \cdot 10^5}{T^2}$ ;  
2)  $C_P = 16,80$  ( $1,10\%$ ).
4.  $C_P = 20,0$ .
5.  $C_P = 9,255 + 12,95 \cdot 10^{-3} \cdot T$ .
6.  $H_{2000} - H_{500} = 12\,100$ .
7.  $H_{1173} - H_{873} = 26\,875$ .
8. 1)  $H_T - H_{273} = 8,63T + 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{0,84 \cdot 10^5}{T} - 2675$ ;  
2)  $H_{1000} - H_{273} = 6170$ .
9. 1)  $H_T - H_{298} = 8,18T + 0,356 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,66 \cdot 10^5}{T} - 2692$ ;  
 $C_P = 8,18 + 0,712 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ ;  
2)  $\Delta H = 2\,578$ .
10. 1)  $C_P = 7,904$ ; 2)  $7,907$  ( $0,030\%$ ).
11.  $\Delta H = 2076$  ( $0,40\%$ ).
12. 1)  $C_P = 8,118$  ( $0,380\%$ ); 2)  $C_P = 8,117$  ( $0,390\%$ ).
13.  $C_P = 27,15$  ( $0,60\%$ ).
14. 1)  $C_P = 6,68 + 161,24 \cdot 10^{-3} \cdot T - 61,25 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ ;  
2)  $C_P = 65,98$  ( $2,80\%$ ).

15. Цепное строение, так как для  $C_1$  расхождение составляет 0,5%, а для  $C_2$  и  $C_3$  — соответственно 35,3 и 43,9%.
16.  $C \approx 0,39$  (1,5%).

## Раздел 4

1.  $t \approx 2400$ .
2.  $\Delta t = -300$ .
3.  $\Delta t = 140$ .
4.  $t = 510$ .
5.  $\Delta t = 510$ .

## Раздел 5

1.  $C_P = 7,94$  (1,9%).
2. 1)  $\Delta C_P = -4,627 + 31,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 55,47 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ ;  
2)  $C_P = 6,54$  (0,3%).
3.  $T \approx 1420$ .
4. Тепловой эффект уменьшается с температурой (абсолютная величина его увеличивается, так как в данном случае  $\Delta H < 0$ ), причем темп падения ослабевает, поскольку абсолютное значение  $\Delta C_P$  с температурой уменьшается.
5.  $\Delta H = -10440$ .
6.  $Q_V = -26360$ .
7. 1)  $\Delta H = 45050 - 5,137T - 4,253 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \frac{0,231 \cdot 10^6}{T}$ ;  
2) 355 ккал.
8.  $\Delta H = 53880$ .
9. 1)  $\Delta H = 34550 + 16,64T - 5,66 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,26 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ ;  
2) а) 45660 ккал (70 ккал; 0,15%); б) 45460 ккал (0,18%);  
в) 47750 ккал (4,7%).
10.  $\Delta H = -13170$ .

## ГЛАВА III

## Раздел 1

7. 2)  $\frac{C_P}{C_V} = 1,384$ .
10.  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = 0,84$ .
11.  $\Delta t = 0,46$ .
12.  $\Delta S = 5,37$ .
13.  $\Delta S = 29,8$ .
14.  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 34,65$  мм.град.
15.  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = 0,0434$ .
16.  $\Delta S = 0,02325$ .

18.  $S = 44,54$ .
19.  $\Delta S = 0,58$ .
20.  $\Delta S = 0,48$ .
22.  $\Delta S = 19,1$ .
23.  $\Delta S = 10,67$ .
24.  $V = 400$  л.
25.  $\Delta S = 1,15$ .
26.  $\Delta S = 10,25$ .
27.  $\Delta S = -23,57$ .
29.  $\Delta S = 0,0862$ .
31.  $\Delta S = 3,20$ .
32. 1)  $\Delta S = 0$ ; 2)  $\Delta S = 1,377$ ; 3)  $\Delta S = 0,688$ .
33.  $\Delta S = 5,6$ .
34.  $\Delta S = -0,056$  ккал/град.
35. 1)  $A = 210$ ; 2)  $T = 345,5$ .
36.  $\Delta S = 0,092$ . Так как система изолирована, то полученный результат ( $\Delta S > 0$ ) свидетельствует о необратимости процесса.
37.  $\Delta S = -28,3$ .
38.  $\Delta S = -25,26$ ;  $A = 41\ 100$ .
39. 1)  $\Delta S = -7,71$ ; 2)  $S = 14,71$  (0,78 э. е.); 3)  $\Delta S = 75,79$ .

## Раздел 2

3. 1)  $\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial P}\right)_T = \Delta V$ ; 2) эта величина указывает на следующее: если известны значения  $\Delta Z$  для данного процесса вдоль изотермы при различных давлениях, то, построив график в координатах  $\Delta Z = \varphi(P)$  и проведя касательную, получим  $\Delta V$  — изменение объема в процессе при данных  $P$  и  $T$ .
5.  $\Delta F - \Delta Z = 0$ .
6. 1)  $\Delta Z = A(P_2 - P_1) + B \ln \frac{P_2 + C}{P_1 + C}$ ; 2)  $\Delta Z = 11\ 730$ .
7.  $\Delta Z = 20,54$ .
8. 1)  $\Delta Z = -73,84$ . Процесс идет слева направо, т. е. устойчивой фазой являются пары бензола; 2)  $\Delta Z = 0$ ; 3)  $\Delta Z = 66,88$ . Этот процесс будет идти справа налево, т. е. устойчивой фазой будет жидкий бензол.
9.  $\Delta Z = -27,8$ ;  $\Delta F = 744$ .
10.  $A = -410,7$ .
11.  $\Delta Z = -26\ 110$ ;  $\Delta F = -26\ 400$ .
12.  $\Delta Z = 20\ 149$ .
13.  $\Delta Z_{298} \approx \Delta F_{298} = 32,3$ . Из того, что  $\Delta Z_{298} > 0$ , следует, что при  $t = 25$  устойчивой будет ромбическая сера.
14.  $\Delta H = -2352$  (0,3%).
15.  $A = -1065$ ;  $\Delta U = 0$ ;  $Q = -1065$ ;  $\Delta H = -1065$ ;  $\Delta S = -1,377$ ;  $\Delta F = 1065$ ;  $\Delta Z = 1065$ .



## ГЛАВА IV

## Раздел 1

1. 1)  $P = 77,3$  (3,4%); 2)  $P = 91,6$  (14,5%).
2. Зависимость будет выражаться прямой линией.
4. 2)  $P = 90$  (12,5%).
5. 1)  $V_{кр.} = 3b$ ;  $T_{кр.} = \frac{8a}{27Rb}$ ;  $P_{кр.} = \frac{a}{27b^2}$ .
6.  $P = 81,0$  (1,25%).
7. Необходимо в уравнении  $PV = RT + Pb - \frac{a}{RTV} + \frac{ab}{TV^2}$  пренебречь последним членом (он содержит произведение малых величин) и заменять в предпоследнем члене  $V$  на  $\frac{RT}{P}$ .
8.  $P = 82,08$  (0,22%).
9.  $z = z' \frac{273,2}{T}$ .
11. 1)  $z_{кр.} = 0,375$ ; 2)  $(z_{кр.})_{сл.} = 0,283$  (24,5%, в то время как среднее отклонение от экспериментальной величины составляет 4,0%).
13. 1)  $P = 535,4$  (10,8%); 2)  $P = 410,6$  (31,6%).
14.  $P = 213,4$  (6,7%).

## Раздел 2

1. 1)  $\Delta Z = 773$ ;  $\Delta Z = 1303$ .
2.  $f = 81,2$  (1,2%).
4. 2)  $f = 83,2$  (1,2%).
5. 2)  $f = 118,1$ .
6.  $f = 80,1$  (2,6%).
7. 2)  $f = 48,06$  и  $42,26$ .
8.  $f = 1,61$ ; расхождение лежит далеко за пределами погрешности уравнения  $P = \varphi(t)$ .
9.  $f = 326$ .

## Раздел 3

1. Из найденного уравнения следует, что при малых  $P$  и больших  $T$ : 1)  $C_P - C_V > R$ ; 2) разница между  $C_P$  и  $C_V$  возрастает с давлением примерно пропорционально давлению и тем больше, чем меньше температура; 3) эта разница тем значительнее, чем больше  $a$ , т. е. чем легче сжимается газ.
2. 2)  $C_P^* = 34,4$ ; разница между  $C_{P=1}$  и  $C_P^*$  (0,307) лежит за пределами ошибок опыта.
3. 1)  $C_P = 10,73$  (0,5%); 2)  $C_P = 11,44$  (5,9%).
4. 1)  $C_P - C_V = 2,47$  (5,0%); 2)  $C_P - C_V = 2,25$  (4,6%).
5.  $C_P = 10,76$  (0,4%).

8.  $C_p = 1,13 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град} \text{ (5,8\%)}.$
9.  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0,1055 \text{ кал'моль} \cdot \text{атм} \cdot \text{град}.$

#### Раздел 4

2.  $\Delta H = 6,21$ . Эта величина составляет примерно 4,6% от приведенной в условии, т. е. лежит за пределами ошибок обработки экспериментальных данных и поэтому должна быть учтена.
4.  $\Delta H = 1600$ .
5.  $\Delta H = -588$ .

#### Раздел 5

1.  $\mu = 0,244 \text{ (2,1\%)}.$
2.  $\mu = 0,179 \text{ (5,9\%)}.$
4.  $l_{\text{инв.}} = -117,9 \text{ и } 422,5$ .
5.  $\mu = 0,180 \text{ (а) } 6,5\%; \text{ б) } 23,7\%.$
7.  $\Delta t = -92$ .
8.  $\Delta t = 30,3 \text{ (6,4\%)}.$

### ГЛАВА V

#### Раздел 1

1.  $\Delta H = 120$ .
2.  $\Delta H = 4250 \text{ (7,4\%)}.$
3. Экспериментальные данные приводят к взаимно согласованным величинам, так как по уравнению  $T_{\text{пл.}} = \varphi(P)$   $\left(\frac{\partial T_{\text{пл.}}}{\partial P}\right)_{P=1} = 0,026338$ , а по уравнению (V, 1)  $\left(\frac{\partial T_{\text{пл.}}}{\partial P}\right)_{P=1} = 0,02637$ ; расхождение (0,12%) лежит в пределах ошибок опыта.
4. Объем 10 кг олова в точке плавления равен 1,43 л; следовательно, часть жидкого олова (30 мл) выльется, т. е. сосуд для плавки такого количества металла непригоден.
5. Пренебречь изменением  $\Delta H_{\text{пл.}}$  с давлением нельзя, так как расхождение между  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{P=1}$  и  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{P=2500}$  составляет 14, что вероятно лежит за пределами погрешности экспериментальных данных.
6.  $P = 3580$ . Значительное расхождение (11,6%) объясняется неточностью сделанных допущений в столь большом интервале давлений.
7.  $\Delta H = 116,8 \text{ ккал/кг} \text{ (0,7\%)}.$
8. 1)  $\Delta H = 264,5 \frac{P T_{\text{н. т. к.}}}{T} \frac{\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}}}{\rho^{\text{ж}} \cdot \rho^{\text{г}}} \left[ A - B \left( \frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right) \left( \frac{T + T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right) + C \left( \frac{T - T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right)^2 \left( \frac{2T + T_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \right) \right];$   
 2)  $\Delta H = 3110$ .

9.  $\Delta H = 7577; 7362; 7023; 6693; 6219; 5707; 5128, 4304; 3373; 2682; 1951; 1407$ .
10. При  $t = 100$ : 1)  $539,3 \text{ ккал/кг}$  ( $0,07^\circ$ ); 2)  $517,7 \text{ ккал/кг}$  ( $1,63^\circ$ ); 3)  $547,9 \text{ ккал/кг}$  ( $1,67^\circ$ ).  
При  $t = 369$ : 1)  $248,0 \text{ ккал/кг}$  ( $113^\circ$ ); 2)  $467,1 \text{ ккал/кг}$  ( $309^\circ$ ); 3)  $550 \text{ ккал/кг}$  ( $372^\circ$ ). Следовательно, при  $t = 369$  вводить в расчет какие-либо упрощения не следует.
11. 2)  $\Delta H = 130$  (94).
12. Нет, так как  $\Delta H$  растет с температурой.
14.  $\frac{\partial P}{\partial T} = 19,3 \text{ мм/град}$  ( $11^\circ$ ).
15.  $\frac{\partial T}{\partial P} = 0,0353 \text{ град/мм}$  ( $10^\circ$ ).
16. Нет, так как  $\frac{\partial P}{\partial T} = 0,0351$  значительно отличается от точной величины (см. решение примера 2).
17.  $124,1 \text{ ккал/кг}$ .
18. 1)  $t = -77,8$ ;  $P = 45,7 \text{ мм}$ ; 2)  $\Delta H = 1380$  ( $2,1^\circ$ ).
19. Расхождение в величине  $\frac{\partial P}{\partial T}$  составляет  $3,3^\circ$ .
20.  $S = 46,1$ .
21.  $\Delta S \approx 26$ .
22. 2)  $t \approx 1100$  ( $20^\circ$ ); 3)  $P \approx 60 \text{ мм}$ .
23. 1)  $P = 83 \text{ мм}$  и  $T = 90$ ; 2) а)  $\Delta H = 2320$ ; б)  $\Delta H = -2070$ ; в)  $\Delta H = 250$ .
24. 1)  $\lg P = -\frac{4110}{T} + 2,18$ ; 2)  $\Delta H = 43\,340$ .
25. 2)  $\Delta H = 273$  ( $18^\circ$ );  $\Delta H = 218$  ( $2,7^\circ$ ).
26.  $t = 13,3$ .
27.  $P = 205 \text{ мм}$ .
28.  $t = 65,4$  ( $0,7^\circ$ ).
29.  $\Delta H = 173$ .
30.  $P = 66,8 \text{ мм}$  ( $11,3^\circ$ ).
31. Нет, так как расхождение между величинами  $\frac{\partial P}{\partial T}$  и  $\frac{\Delta P}{\Delta T}$  составляет  $2,2^\circ$ .
32.  $V = 1,823 \text{ л}$ .
33. Среднее арифметическое значение  $\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}}$  для 15 веществ равно  $21,3$ .
34. 2)  $P \approx 343 \text{ мм}$  ( $2^\circ$ ).
35.  $t = 39$  ( $0,59^\circ$ ).
36. Нет, так как по расчету  $t_{\text{н. т. к.}} = 2,6$ , т. е.  $\Delta S_{\text{н. т. к.}} > 21,8$ .

## Раздел 2

- |        |     |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. $P$ | ... | 5     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
| $t$    | ... | 114,0 | 139,8 | 169,8 | 189,6 | 204,8 | 217,5 | 228,2 |
- Среднее арифметическое расхождение между результатами расчета и приведенными в условии данными составляет

около  $2,2^\circ$ , что лежит далеко за пределами точности экспериментальных данных. Это обусловлено тем, что допущение, лежащее в основе уравнения (V, 5), при высоких температурах становится неверным.

2. 1)  $t = 163,2$  ( $0,5^\circ$ ); 2)  $P = 112,5$  мм ( $0,0^\circ$ ).
3. 1)  $\lg T_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,016 \lg T_{\text{H}_2\text{O}} - 0,08281$ ; 2) а)  $\Delta_{\text{op.}} = 0,3^\circ$ ; б)  $\Delta_{\text{op.}} = 0,6^\circ$ .
5.  $(\Delta H_{\text{пар.}})_1 = \text{const } (\Delta H_{\text{пар.}})_2$ .
6.  $T_1 = \frac{(T_1)_{\text{н. т. к.}}}{(T_2)_{\text{н. т. к.}}} T_2$ .
7.  $t = 91,5$  ( $0,9^\circ$ ).
8. 1)  $\frac{1}{T_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 1,121 \frac{1}{T_{\text{H}_2\text{O}}} - 0,000052$ . 2) а)  $\Delta_{\text{op.}} = 0,2^\circ$ ; б)  $\Delta_{\text{op.}} = 1,2^\circ$ .
9. а)  $270,1$  ккал/г ( $2,8^\circ$ ); б)  $279,0$  ккал/г ( $6,2^\circ$ ); в)  $270,5$  ккал/г ( $2,9^\circ$ ).
10. а)  $206,4$  ккал/г ( $46,1^\circ$ ); б)  $205,7$  ккал/г ( $45,6^\circ$ ); в)  $205,0$  ккал/г ( $45,1^\circ$ ).

### Раздел 3

1.  $a = 1,79 \cdot 10^7$ ;  $b \approx 147$ .
2.  $\frac{\rho^{\text{ж}} + \rho^{\text{г}}}{2} = 0,1583 - 0,00228t$ .
3.  $t_{\text{кр.}} = 240$ . Хорошее совпадение с указанной в условии задачи величиной обуславливается компенсацией ошибок, так как приведенное в условии задачи значение  $t_{\text{н. т. к.}}$  отличается от наиболее достоверной экспериментальной величины больше чем на  $8^\circ$  ( $64,2^\circ\text{C}$  вместо  $55,6^\circ\text{C}$ ).
4. 1)  $P_{\text{кр.}} = 48,4$ ; 2)  $P_{\text{кр.}} = 48,0$ ; 3)  $P_{\text{кр.}} = 49,0$ . Следовательно, более точными являются первое и второе уравнения.
5.  $t_{\text{кр.}} \approx 147$ .
6.  $t_{\text{кр.}} = 30,0$  ( $2,2^\circ$ ).
7.  $\rho_{\text{кр.}} = 0,284$  г/мл ( $2,9^\circ$ );  $t_{\text{кр.}} = 279,3$  ( $0,7^\circ$ );  $P_{\text{кр.}} = 28,6$  ( $4,7^\circ$ ).
8.  $\rho_{\text{кр.}} = 0,286$  г/мл ( $3,4^\circ$ ).
9.  $T_{\text{кр.}} = 569,4$ ;  $P_{\text{кр.}} = 24,76$ .

### Раздел 4

1.  $C_{\text{равн.}}^{\text{г}} = -1,044$  ккал/кг  $\cdot$  град ( $7,6^\circ$ ).
2.  $\Delta C_{\text{равн.}} = -23,3$ ;  $-17,2$ ;  $-12,0$ .
3. 2)  $C_{\text{равн.}}^{\text{г}} = -0,93$  ккал/г  $\cdot$  град ( $17,7^\circ$ ;  $10,9^\circ$ ).
4.  $\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = -1,95$ .
5.  $\Delta H = 87,5$  ккал/г ( $4,8^\circ$ ).

6. 1)  $\frac{\Delta H}{T} = 151,3 - 25,5 \ln T$ ; 2) а) 2,3%; б) 33,6%.  
 Большая ошибка при  $T = 295$  обусловлена близостью критической точки ( $T_{кр.} = 305,5$ ).
7. 1)  $\frac{\Delta H_{пар.}}{T} = -2,9581 \ln T - 0,09495 T + 50,796$ . 2)  $\Delta H = 2110$  (4,8%).
8. 1)  $K \approx 0,361 + 0,074n$ ; 2)  $\Delta H = 3\,727$  (6,1%); 3) а) 5241 (2,0%); б) 3\,692 (0,5%).

## ГЛАВА VI

### Раздел 1

1. Объем возрастет в 33,8 раза.
2. В 19,9 раза, что отличается от опытной величины на 4,1%.
3.  $P = 502$  (2,8%).
4.  $t = 122$ .
5.  $V = 107$  (1%).
6.  $V = 59,4$  (0,5%).
7. 1)  $V = 104,7$  (1,2%); 2)  $P = 288,9$  (3,7%).
8. Так как изотерма  $\tau = 1,45$  имеет минимум (рис. 31), то по приведенным данным нельзя определить  $P$ ; возможны два решения:  $P = 500$  ( $z = 1,16$ ) и  $P = 240$  ( $z = 0,8$ ). Для однозначного решения нужны дополнительные данные.
9.  $f = 94$ .
10.  $\Delta H = -22,3$  кал/г (0,9%).
11.  $\Delta T = -28,3$ .
12.  $\Delta C_p = 1,3$ .
13.  $C_p = 9,79$ . Ошибка (2,2%) лежит в пределах погрешности эксперимента.
14.  $\Delta t = -85$  (15%).
15.  $\mu = 0,26$ .

### Раздел 2

1.  $t = 75$  (10%).
2.  $P = 1,74$  (7,1%).
3.  $\frac{1}{2} \left( \frac{\rho^ж}{\rho_{кр.}} + \frac{\rho^r}{\rho_{кр.}} \right) \approx 1,8 - 0,8 \frac{T}{T_{кр.}}$ .
4.  $t_{кр.} = 503$ ;  $\rho^r = 0,288$  (1,3%).
5.  $\Delta H \approx 91,5$  ккал.
6.  $t_{кр.} = 374,2$ .
7.  $\Delta H = 59,1$  кал/г (3,2%; 1%).
8.  $P = 210,3$  (3,8%).

## ГЛАВА VII

## Раздел 1

1. 1)  $\lg N_{\text{AlBr}_3} = 1,590 - \frac{590,2}{T_{\text{AlBr}_3}}$ ;
- 2)  $N_{\text{AlBr}_3} = 0,83$ . Сопоставление вычисленного результата с экспериментальными величинами указывает на возможность считать раствор идеальным вплоть до  $N_{\text{AlBr}_3} \approx 0,80$ .
2.  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2} = 5\,220$ ,  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2} = 4\,045$ . Эти величины отличаются от указанных в условии значений  $\Delta H_{\text{пл.}}$  соответственно на 3,8 и 2,6%. Принимая во внимание неточность экспериментальных значений  $\Delta H_{\text{пл.}}$  и допущение независимости  $\Delta H_{\text{пл.}}$  от  $T$ , результаты расчета следует признать вполне удовлетворительными.
3.  $T_{\text{пл.}} = 1\,073$ ;  $\Delta H_{\text{пл.}} = 6\,950$  (3,7%).
4.  $\Delta H = 8\,470$  (1,05%).
5. Растворимость должна уменьшиться примерно в 7,8 раза (28,1%).
6. 1)  $t_{\text{эвт.}} = 4$  и 67% ацетофенона.  
 2) Кристаллик расплавится.  
 3) В равновесии будет твердый хлорацетофенон и раствор, насыщенный хлорацетофеноном, в соотношении 1:1,82, т. е. будет 64,6% (646 г) раствора, содержащего 32% ацетофенона, и 35,4% (354 г) твердого хлорацетофенона.  
 4)  $\sim 0,30$  жг.  
 5) Все три смеси начнут плавиться при  $t = t_{\text{эвт.}}$  (4°C).  
 6) а) В равновесии будет твердый хлорацетофенон и насыщенный раствор, содержащий 61,5% ацетофенона; в) в равновесии будет твердый ацетофенон и насыщенный раствор, содержащий около 78% ацетофенона.  
 7) а)  $t = 42$ ; б)  $t = 4$ ; в)  $t = 16$ .  
 8) а) 235 г; б) 613 г.  
 9) 954 г.  
 10) 84 жг.  
 11)  $(\Delta H_{\text{пл.}})_1 = 3220$ ,  $(\Delta H_{\text{пл.}})_2 = 5520$ .
8. Хотя точки в координатах  $\lg N = \varphi(T^{-1})$  укладываются на прямую, однако при продолжении этой прямой до  $\lg N_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0$  не приходят к равенству  $\frac{1}{T} = \frac{1}{(T_{\text{пл.}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}$ . Кроме того, величина  $-4,575 \lg \alpha$  в несколько раз превышает  $(\Delta H_{\text{пл.}})_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ . Действительно,  $\Delta H = -4,575 \times \frac{10(-0,1)}{7,0 \cdot 0,5 \cdot 10} = 13050$ . Следовательно, раствор даже в первом приближении нельзя считать идеальным. Завышенные результаты свидетельствуют о значительной ассоциации фенола.

9. 2)  $N_{n-C_6H_4(CH_3)_2} = 0,254$  (1,6%) вместо 0,238 (5,0%) по уравнению (VII, 1).
10.  $\Delta H = 2910$  (5,1%).
11.  $M = 87,64$  (2,7%).
12. Результат свидетельствует о полимеризации в диоксане молекул  $SO_3$  в  $S_2O_6$ .
13. 3,3%.
14. 1)  $\Delta t = 0,59$ .
15. 2) Наклон касательной к кривой кристаллизации толуола (в точке плавления) будет больше наклона касательной к кривой кристаллизации гексана примерно в 1,9 раза.

## Раздел 2

1.  $\Delta V = -2,52$ .
2.  $(N_{C_2H_4})_{ид.} = 0,038$ ;  $(N_{C_2H_4})_{оп.} = 0,022$ . Так как расхождение между вычисленным и экспериментальным значением  $N_{C_2H_4}$  лежит за пределами ошибочности последних (обусловленных недостаточной чистотой спирта, неточностью величины плотности спирта и т. д.), то раствор ацетилен в спирте при указанных температуре и концентрации нельзя считать идеальным.
3. Среднее расхождение между расчетными и экспериментальными величинами составляет около 3%; поэтому раствор можно считать идеальным.
5. 5,26 г.
6. 1)  $(N_{N_2})_{ид.} = 17,6 \cdot 10^{-4}$ ; 2) 0,260 (2,4%).
7. 1) 19,8 (4,8%); 2) 0,934 г.
- 8.

|                  | Выделится газов |      | Останется в растворе |      |
|------------------|-----------------|------|----------------------|------|
|                  | мм <sup>3</sup> | %    | мм <sup>3</sup>      | %    |
| CO <sub>2</sub>  | 22,92           | 94,1 | 4,65                 | 98,5 |
| H <sub>2</sub> S | 0,13            | 0,5  | 0,07                 | 1,5  |
| H <sub>2</sub>   | 0,92            | 3,8  | 0,00                 | —    |
| N <sub>2</sub>   | 0,28            | 1,2  | 0,00                 | —    |
| CO               | 0,10            | 0,4  | 0,00                 | —    |
| $\Sigma$         | 24,35           | 100  | 4,72                 | 100  |

9.  $V = 0,2$  м<sup>3</sup>.
10.  $K = 1620$ .
11.  $N_{H_2} = 0,0678$  (45%).

## Раздел 3

1. 1) а) 10% фенола; б) 32% воды. 8) 28 г воды.
- 2) Первая больше второй. 9) 420 г воды.
- 4)  $t = 57,5$ . 10)  $\sim 15,5$  г фенола.
- 5) В первой.

2. 58% воды (0,0%).
3. 15% анилина (6,2%).
4. 1)  $\frac{g_1 + g_2}{2} = 52,8 + 0,028 t$ , где  $g_1$  и  $g_2$  — весовые % бензола;  
2) при  $t = 75$  система будет гомогенной.
5. 1) а)  $C_6H_6 : H_2O = 6,3 : 1$ ; б)  $\sim 520$  г  $C_2H_5OH$ .  
2) Раствор, содержащий 10%  $C_6H_6$ , 50,5%  $C_2H_5OH$  и 39,5%  $H_2O$ , в равновесии с раствором, содержащим 3,5%  $H_2O$ , 10,5%  $C_2H_5OH$  и 86%  $C_6H_6$ , в соотношении 2,8 : 1.  
3)  $\sim 120$  г  $C_6H_6 + 1060$  г  $H_2O$ ; 90%  $C_6H_6$ , 7%  $C_2H_5OH$ , 3%  $H_2O$ .  
4) От чистого бензола до раствора, содержащего 91,5%  $C_6H_6$ , 2,5%  $H_2O$  и 6%  $C_2H_5OH$ , и от раствора, содержащего 32%  $C_6H_6$ , 47,5%  $C_2H_5OH$  и 20,5%  $H_2O$ , в сторону дальнейшего уменьшения концентрации бензола.
6. 50,4%  $C_2H_5OH$  (6,4%). Принимая во внимание трудность (а отсюда и неточность) определения состава смесей, а также принятие в качестве  $k$  в уравнении (VII, 9) величины, полученной только для одной пары сопряженных растворов, результат следует признать удовлетворительным.
7. 1) Да, так как вычисленная концентрация в насыщенном растворе отличается от экспериментальной на 2,0%;  
2) 0,5384.
8. 1) 28,58 %; 2) 95,3%.
9. 1) 89,8%; 2) 99,4%.

## ГЛАВА VIII

### Раздел 1

1.  $P_{N_{CH_3(OCH_3)_2} = 0,1882} = 290,5$  (0,96%) и  $P_{N_{CH_3(OCH_3)_2} = 0,3588} = 309,9$  (0,84%).
2. 1)

| $N_{CH_3(OCH_3)_2}$ | $P_{CH_3(OCH_3)_2}$ , мм | $P_{CH_3COCH_3}$ , мм | $P$ , мм |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|----------|
| 0,1                 | 74,8                     | 312,9                 | 387,7    |
| 0,2                 | 142,1                    | 280,7                 | 422,8    |
| 0,3                 | 203,2                    | 249,3                 | 452,6    |
| 0,4                 | 261,6                    | 218,1                 | 479,7    |
| 0,5                 | 316,8                    | 186,5                 | 503,3    |
| 0,6                 | 370,6                    | 153,9                 | 524,5    |
| 0,7                 | 421,4                    | 119,6                 | 543,7    |
| 0,8                 | 478,2                    | 83,1                  | 561,3    |
| 0,9                 | 533,7                    | 43,4                  | 577,1    |



- 3) Для этих двух составов расхождение меньше 0,5%.
3.  $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 770 \text{ мм}$  и  $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5} = 291 \text{ мм}$ , что отличается от указанных значений соответственно на 0,3 и 4%. Эти результаты лежат в пределах погрешности экспериментальных данных.
6.  $P = 127,5 \text{ мм}$ .
7. 17,08% орто-, 27,23% мета- и 55,69% (мол.) пара-ксилолов.
8. 1)  $P \leq 168,8 \text{ мм}$ ; 2)  $N_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{r}} = 0,55$ .

## Раздел 2

1.  $P = 226 \text{ мм}$ .
2. 1)  $P = 226 \text{ мм}$ ; 2)  $P = 145$ .
4. 1)  $t = 76$ ; 2) на  $15,5^\circ$ .
5. 65,8%.
6. 1) 0,834 кг; 2) примерно в 10 раз.
7. 1) 1,25 кг; 2) увеличение расхода водяного пара вызвано тем, что за счет понижения температуры будут конденсироваться прежде всего пары перегоняемой жидкости.

## ГЛАВА IX

### Раздел 1

1.  $\Delta H = -7740 (4,1\%)$ .
2.  $\Delta H = -103410$ .
3. 1)  $\lg K_P \approx -\frac{1640}{T} - 0,43$ ; 2)  $t \approx 1218$ .
4.  $\Delta H \approx 4010$ .
5.  $\Delta H = 28510 (13,9\%)$ . Значительное расхождение обусловлено тем, что давления диссоциации в указанной работе занижены (очевидно вследствие недостаточной чистоты углекислого кальция).
6. 2,28 кг.
7.  $K_P = 1,685$ . Значительное расхождение обусловлено тем, что в основу расчета была положена теплота реакции при  $T = 298$ .
8.  $K_P = 1,10$ .
9.  $\lg K_P = -8,273 (8\%)$ .
10.  $\Delta Z_{1000}^0 = 25700 (9\%)$ .
11.  $K_P = 11,6 \cdot 10^{-5}$ .
12. 1)  $\lg K_P = -\frac{3853}{T} + 3,562 \lg T - 1,508 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1207 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4,216$ ;  
2)  $\lg K_P = -3,09$ . Расхождение составляет примерно 0,3 или  $4,575 \cdot 500 \cdot 0,3 = 690 \text{ кал}$ .
13.  $\Delta H = -43880 - 19,71 T + 0,01045 T^2$ ;  $\Delta H_{298} = -48830$ . По табличным данным  $\Delta H_{298} = -49250$ , что отличается от найденной величины на 0,9%.

14.  $\lg K_P = \frac{907}{T} - 11,52 \lg T + 3,263 \cdot 10^{-3} \cdot T -$   
 $- 0,05462 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 13,8$   
 и  $\Delta Z^0 = -41\,500 + 22,893 T \ln T - 14,8065 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 +$   
 $+ 0,2616 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 63 T$ ;  $\Delta H_{298} \approx -47\,000$  (4,6%).
15.  $T = 369,6$ .
16.  $\Delta Z^0 = -15\,721$ .
17.  $\lg K_P = -2,00$ .
18.  $T$  . . . 300                  600                  900                  1200                  1500  
 $K_P$  . . . 45,21              20,55              12,32              8,22              5,78
19.  $T \sim 710$  и  $\sim 690$ .
20.  $\lg K_P = \frac{7155}{T} - 1,75 \lg T - 1,8$ ;  $(\lg K_P)_{773} = 2,40$ .
21.  $\Delta H = 18\,300$ .
22.  $(\Delta H_{298})_{III} = -7\,590$ ;  $(\Delta H_{298})_{IV} = -18\,515$ .
23. 1) Повышение температуры сдвигает равновесие влево;  
 2)  $\Delta H = -1\,970$  (410 кал).
24.  $K_P = 3,787$ .
25.  $\lg K_P = \frac{3\,953}{T} - 8,550 \lg T + 1,7918 \cdot 10^{-3} \cdot T -$   
 $- 0,0014 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 15,384$ ;  $\Delta Z^0 = 20\,690$ .
26.  $\Delta Z_{700}^0 = 126\,570$ ;  $\Delta Z_{1000}^0 = 110\,610$ .

## Раздел 2

1.  $S^0 = 54,8$ .
2.  $S^0 = 49,1$ .
3.  $K_P = 2,08 \cdot 10^{-2}$ .
4.  $\Delta Z^0 = 8\,705$ ;  $K = 4,161 \cdot 10^{-7}$ .
5. 1)  $\Delta Z^0 = 14\,400$  (2,1%); 2)  $\Delta Z^0 = -39\,150$  (0,2%);  
 $\Delta H = -48\,790$  (0,6%);  $S^0 = 56,01$  (1,71 кал/моль · град).
6.  $\lg K_P = \frac{2\,450}{T} - 6,824$ .
7.  $K_P = 2,05 \cdot 10^{-2}$ .
- 8.

| T    | $\lg K_P$ |          |         |         |                  |
|------|-----------|----------|---------|---------|------------------|
|      | Задача    | Пример 7 |         |         | Точные<br>данные |
|      |           | (а)      | (б)     | (в)     |                  |
| 400  | -13,340   | -13,371  | -13,339 | -13,340 | -13,285          |
| 800  | -1,946    | -2,108   | -1,825  | -1,999  | -1,963           |
| 1200 | 1,811     | 1,646    | 2,151   | 1,733   | 1,757            |

9. 1)  $\Delta Z^0 = -25\,120$  (0,44%); 2)  $S^0 = 16,265$  (0,73%).
10.  $\Delta H = -25\,160$  (1,04%).

## ГЛАВА X

## Раздел 1

2.  $K = 311,9$ .
3.  $21,2\%$  (вес.) спирта.
4. 1)  $(K_P)_{2400} = 0,03782$ ;  $(K_P)_{3000} = 0,09305$ ; 2)  $\Delta H \approx 21\,470$  ( $0,6\%$ ). В данном случае  $\Delta C_P \approx 0$ .
5.  $K_{\text{ш}} = 0,31$  ( $0,09$ ).
6.  $94,4\%$   $\text{SO}_3$ .
7. 1)  $7,12\%$   $\text{SO}_3$ ;  $0,13\%$   $\text{SO}_2$ ;  $7,83\%$   $\text{O}_2$ ;  $84,92\%$   $\text{N}_2$ . Степень превращения равна  $0,98$ ;  
2)  $6,49\%$   $\text{SO}_3$ ;  $0,93\%$   $\text{SO}_2$ ;  $8,09\%$   $\text{O}_2$ ;  $84,49\%$   $\text{N}_2$ .
8.  $37\%$   $\text{NH}_3$ .
10.  $m = 6,6 \cdot 10^{-4}$ .
11. 1)  $\Delta H \approx 17\,000$  кал/моль  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ ; 2)  $1 : 2,3$ .

## Раздел 2

1.  $P = 3,96$ .

- 2.

|                        |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| $P$ . . . . .          | 100  | 300  | 500  | 700  | 900  |
| $\% \text{NH}_3$ . . . | 13,4 | 30,7 | 41,9 | 49,9 | 56,0 |

Из сопоставления результатов решения примера 2 и настоящей задачи следует, что наличие  $40\%$  инертных газов вызывает тот же эффект, что и уменьшение давления при неизменном составе газа с  $P = 300$  до  $\sim 100$ .

4. 1)  $13,0\%$   $\text{NH}_3$ ; 2) содержание инертного газа возрастает на  $0,26\%$ ; 3) отношение изменяется в худшую сторону — вместо первоначального  $2,86$  будет  $2,81$ . (Если бы в исходной смеси  $\text{H}_2 : \text{N}_2 > 3$ , то это отношение в ходе реакции увеличилось бы.)
5.  $0,836$  моля  $\text{H}_2$ .
6. Температуру следует понизить на  $4^\circ$ .
7. На 1 объем паро-газовой смеси нужно взять примерно  $3,5$  объема водяного пара.
8.  $x = 0,096$  ( $9,6\%$   $\text{CH}_3\text{OH}$ ).
9.  $P \geq 1,59$ .
10. Условия еще более неблагоприятны, чем в примере 7. Результат можно было бы предсказать заранее, так как реакция идет с увеличением объема и поэтому разбавление смеси инертным газом оказывает отрицательное действие.
11.  $t \leq 245,5$ .
12. Реакция протекает слева направо;  $\Delta Z^0 = 243$ .

13.  $\Delta Z^0 = 14\,300$ , что указывает на возможную осуществимость реакции. Экспериментальные данные В. К. Першке и Г. И. Чуфарова [ЖХП, 7, 332 (1930)] подтверждают этот вывод.

### Раздел 3.

1. В рассматриваемом температурном интервале реакции (I), (II) и (IV) должны протекать практически до конца; поэтому можно считать, что в равновесной смеси кислорода не будет и состав ее определяется только равновесием реакции (III).
- 2.

| T   | Молярный % в равновесной смеси |      |      |     |      |      |      |      |        |
|-----|--------------------------------|------|------|-----|------|------|------|------|--------|
|     | н-                             | 2-м  | 3-м  | 3-э | 2-2- | 2-3- | 2-4- | 3-3- | 2-2-3- |
| 400 | 3,2                            | 11,9 | 12,5 | 1,3 | 15,3 | 30,9 | 7,9  | 10,2 | 6,8    |
| 600 | 9,3                            | 16,4 | 21,8 | 2,7 | 6,8  | 26,6 | 5,5  | 7,4  | 3,5    |
| 800 | 14,1                           | 17,5 | 26,0 | 3,5 | 4,4  | 21,8 | 4,2  | 6,1  | 2,4    |

Из результатов расчета следует, что с повышением температуры устойчивость алкенов нормального строения по отношению к устойчивости их изомеров увеличивается.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### I. АТОМНЫЕ ВЕСА НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (1949 г.)

| Элемент       | Символ | Менделеевское<br>число | Атомный<br>вес | Элемент      | Символ | Менделеевское<br>число | Атомный<br>вес |
|---------------|--------|------------------------|----------------|--------------|--------|------------------------|----------------|
| Азот . . .    | N      | 7                      | 14,008         | Неон . . .   | Ne     | 10                     | 20,183         |
| Алюминий .    | Al     | 13                     | 26,97          | Никель . .   | Ni     | 28                     | 58,69          |
| Аргон . . .   | Ar     | 18                     | 39,944         | Олово . . .  | Sn     | 50                     | 118,70         |
| Барий . . .   | Ba     | 56                     | 137,36         | Осмий . . .  | Os     | 76                     | 190,2          |
| Бериллий .    | Be     | 4                      | 9,013          | Палладий .   | Pd     | 46                     | 106,7          |
| Бор . . . .   | B      | 5                      | 10,82          | Платина . .  | Pt     | 78                     | 195,23         |
| Бром . . . .  | Br     | 35                     | 79,916         | Радий . . .  | Ra     | 88                     | 226,05         |
| Ванадий . .   | V      | 23                     | 50,95          | Радон . . .  | Rn     | 86                     | 222            |
| Висмут . . .  | Bi     | 83                     | 209,00         | Рений . . .  | Re     | 75                     | 186,31         |
| Водород . .   | H      | 1                      | 1,0080         | Родий . . .  | Rh     | 45                     | 102,91         |
| Вольфрам .    | W      | 74                     | 183,92         | Ртуть . . .  | Hg     | 80                     | 200,61         |
| Галлий . . .  | Ga     | 31                     | 69,72          | Рубидий . .  | Rb     | 37                     | 85,48          |
| Гелий . . .   | He     | 2                      | 4,003          | Свинец . . . | Pb     | 82                     | 207,21         |
| Железо . . .  | Fe     | 26                     | 55,85          | Селен . . .  | Se     | 34                     | 78,96          |
| Золото . . .  | Au     | 79                     | 197,2          | Сера . . . . | S      | 16                     | 32,066         |
| Индий . . .   | In     | 49                     | 114,76         | Серебро . .  | Ag     | 47                     | 107,880        |
| Иод . . . .   | I      | 53                     | 126,92         | Стронций .   | Sr     | 38                     | 87,63          |
| Иридий . . .  | Ir     | 77                     | 193,1          | Сурьма . . . | Sb     | 51                     | 121,76         |
| Кадмий . . .  | Cd     | 48                     | 112,41         | Таллий . . . | Tl     | 81                     | 204,39         |
| Калий . . . . | K      | 19                     | 39,096         | Тантал . . . | Ta     | 73                     | 180,88         |
| Кальций . .   | Ca     | 20                     | 40,08          | Теллур . . . | Te     | 52                     | 127,61         |
| Кислород . .  | O      | 8                      | 16,0000        | Титан . . .  | Ti     | 22                     | 47,90          |
| Кобальт . .   | Co     | 27                     | 58,94          | Торий . . .  | Th     | 90                     | 232,12         |
| Кремний . .   | Si     | 14                     | 28,06          | Углерод . .  | C      | 6                      | 12,010         |
| Криптон . .   | Kr     | 36                     | 83,7           | Уран . . . . | U      | 92                     | 238,07         |
| Ксенон . . .  | Xe     | 54                     | 131,3          | Фосфор . . . | P      | 15                     | 30,98          |
| Лантан . . .  | La     | 57                     | 138,92         | Фтор . . . . | F      | 9                      | 19,00          |
| Литий . . .   | Li     | 3                      | 6,940          | Хлор . . . . | Cl     | 17                     | 35,457         |
| Магний . . .  | Mg     | 12                     | 24,32          | Хром . . . . | Cr     | 24                     | 52,01          |
| Марганец . .  | Mn     | 25                     | 54,93          | Цезий . . .  | Cs     | 55                     | 132,91         |
| Медь . . . .  | Cu     | 29                     | 63,54          | Церий . . .  | Ce     | 58                     | 140,13         |
| Молибден .    | Mo     | 42                     | 95,95          | Цинк . . . . | Zn     | 30                     | 65,38          |
| Мышьяк . .    | As     | 33                     | 74,91          | Цирконий .   | Zr     | 40                     | 91,22          |
| Натрий . . .  | Na     | 11                     | 22,997         |              |        |                        |                |

## II. ПОПРАВКИ ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО РАСЧЕТА СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ, ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ И ЭНТРОПИЙ (В ИДЕАЛИЗИРОВАННОМ ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ)

### А. Свойства основных соединений

| Вещество                   | $\Delta H_{298}$<br>ккал/моль | Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$ |                |                | $S_{298}^0$ |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
|                            |                               | $a$                                       | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^1$ |             |
| Метан . . . . .            | -17,9                         | 3,42                                      | 17,85          | - 4,16         | 44,5        |
| Циклопентан . . . . .      | -21,4                         | 2,62                                      | 82,67          | -24,72         | 70,7        |
| Бензол . . . . .           | 18,1                          | 0,23                                      | 77,83          | -27,16         | 64,4        |
| Нафталин . . . . .         | 35,4                          | 3,15                                      | 109,40         | -34,79         | 80,7        |
| Метиламин . . . . .        | -7,1                          | 4,02                                      | 30,72          | - 8,70         | 57,7        |
| Диметиламин . . . . .      | -7,8                          | 3,92                                      | 48,31          | -14,09         | 65,2        |
| Триметиламин . . . . .     | -10,9                         | 3,93                                      | 65,85          | -19,48         | —           |
| Диметиловый эфир . . . . . | -46,0                         | 6,42                                      | 39,64          | -11,45         | 63,7        |
| Формамид . . . . .         | -49,5                         | 6,51                                      | 25,18          | - 7,47         | —           |

### Б. Поправки на первичное замещение водорода группой $\text{CH}_3$

| Основная группа                | $\Delta (\Delta H_{298})$<br>ккал/моль | $\Delta a$ | $\Delta b \cdot 10^3$ | $\Delta c \cdot 10^1$ | $\Delta S_{298}^0$ |
|--------------------------------|----------------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Метан . . . . .                | -2,2                                   | -2,04      | 24,00                 | -9,67                 | 10,4               |
| Циклопентан                    |                                        |            |                       |                       |                    |
| а) Увеличение кольца . . . . . | -9,3                                   | -1,04      | 19,30                 | -5,79                 | 0,7                |
| б) Первое замещение . . . . .  | -5,2                                   | -0,07      | 18,57                 | -5,77                 | 11,5               |
| в) Второе замещение:           |                                        |            |                       |                       |                    |
| орто . . . . .                 | -12,2                                  |            |                       |                       | —                  |
| мета . . . . .                 | -8,4                                   | -0,24      | 16,56                 | -5,05                 | —                  |
| пара . . . . .                 | -7,1                                   | —          | —                     | —                     | —                  |
| г) Третье замещение . . . . .  | -7,0                                   | —          | —                     | —                     | —                  |
| Бензол и нафталин              |                                        |            |                       |                       |                    |
| а) Первое замещение . . . . .  | -4,5                                   | 0,36       | 17,65                 | -5,88                 | 12,0               |
| б) Второе замещение:           |                                        |            |                       |                       |                    |
| орто . . . . .                 | -6,3                                   | 5,20       | 6,02                  | 1,18                  | 8,1                |
| мета . . . . .                 | -6,5                                   | 1,72       | 14,18                 | -3,76                 | 9,2                |
| пара . . . . .                 | -8,0                                   | 1,28       | 14,57                 | -3,98                 | 7,8                |
| в) Третье замещение . . . . .  | —                                      | 0,57       | 16,51                 | -5,19                 | 8,0                |
| Метиламин . . . . .            | -5,7                                   |            |                       |                       | —                  |
| Диметиламин . . . . .          | -6,3                                   | -0,10      | 17,52                 | -5,35                 | —                  |
| Триметиламин . . . . .         | -4,1                                   |            |                       |                       | —                  |
| Формамид . . . . .             | -9,0                                   | 6,11       | -1,75                 | 4,75                  | —                  |

В. Поправки на вторичные замещения водорода группами  $\text{CH}_3$ 

| А                                                                   | В | $\Delta(\Delta H_{298})$<br>ккал | $\Delta a$ | $\Delta b \cdot 10^3$ | $\Delta c \cdot 10^5$ | $\Delta S_{298}^0$ |
|---------------------------------------------------------------------|---|----------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| 1                                                                   | 1 | -4,5                             | -0,97      | 22,86                 | -8,75                 | 9,8                |
| 1                                                                   | 2 | -5,2                             | 1,11       | 18,47                 | -6,85                 | 9,2                |
| 1                                                                   | 3 | -5,5                             | 1,00       | 19,88                 | -8,03                 | 9,5                |
| 1                                                                   | 4 | -5,0                             | 1,39       | 17,12                 | -5,88                 | 11,0               |
| 1                                                                   | 5 | -6,1                             | 0,10       | 17,18                 | -5,20                 | 10,0               |
| 2                                                                   | 1 | -6,6                             | 1,89       | 17,60                 | -6,21                 | 5,8                |
| 2                                                                   | 2 | -6,8                             | 1,52       | 19,95                 | -8,57                 | 7,0                |
| 2                                                                   | 3 | -6,8                             | 1,01       | 19,69                 | -7,83                 | 6,3                |
| 2                                                                   | 4 | -5,1                             | 2,52       | 16,11                 | -5,88                 | 6,0                |
| 2                                                                   | 5 | -5,8                             | 0,01       | 17,42                 | -5,33                 | 2,7                |
| 3                                                                   | 1 | -8,1                             | -0,96      | 27,47                 | -12,38                | 2,7                |
| 3                                                                   | 2 | -8,0                             | -1,19      | 28,77                 | -12,71                | 4,8                |
| 3                                                                   | 3 | -6,9                             | -3,27      | 30,96                 | -14,06                | 5,8                |
| 3                                                                   | 4 | -5,7                             | -0,14      | 24,57                 | -10,27                | 1,7                |
| 3                                                                   | 5 | -9,2                             | 0,42       | 16,20                 | -4,68                 | 1,3                |
| 1-0 — в сложных или<br>простых эфирах . .                           |   | -7,0                             | -0,01      | 17,58                 | -5,33                 | 14,4               |
| Замена Н-или ОН-груп-<br>пой с образованием<br>сложного эфира . . . |   | +9,5                             | 0,44       | 16,63                 | -4,95                 | 16,7               |

## Г. Поправки на замещение одинарных связей сложными

| Тип связи<br>А В      | $\Delta(\Delta H_{298})$<br>ккал | $\Delta a$ | $\Delta b \cdot 10^3$ | $\Delta c \cdot 10^6$ | $\Delta S_{298}^0$ |
|-----------------------|----------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| 1 = 1                 | 32,8                             | 1,33       | -12,69                | 4,77                  | -2,1               |
| 1 = 2                 | 30,0                             | 1,56       | -14,87                | 5,57                  | 0,8                |
| 1 = 3                 | 28,2                             | 0,63       | -23,65                | 13,10                 | 2,2                |
| 2 = 2                 | 28,0                             | 0,40       | -18,87                | 9,89                  | -0,9               |
| 2 = 2, <i>цис</i> -   | 28,4                             | 0,40       | -18,87                | 9,89                  | -0,6               |
| 2 = 2, <i>транс</i> - | 27,5                             | 0,40       | -18,87                | 9,89                  | -1,2               |
| 2 = 3                 | 26,7                             | 0,63       | -23,65                | 13,10                 | -1,6               |
| 3 = 3                 | 25,5                             | -4,63      | -17,84                | 11,88                 | —                  |

Продолжение

| Тип связи<br>А В                                                                | $\Delta (\Delta H_{298})$<br>ккал | $\Delta a$       | $\Delta b \cdot 10^3$ | $\Delta c \cdot 10^4$ | $\Delta S_{298}^0$ |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Дополнительная поправка<br>на каждую пару сопряжен-<br>ных двойных связей . . . | -3,8                              | Приблизительно 0 |                       |                       | -10,4              |
| 1 $\equiv$ 1                                                                    | 74,4                              | 5,58             | -31,19                | 11,19                 | -6,8               |
| 1 $\equiv$ 2                                                                    | 69,1                              | 6,42             | -36,41                | 14,53                 | -7,8               |
| 2 $\equiv$ 2                                                                    | 65,1                              | 4,66             | -36,10                | 15,28                 | -6,3               |
| Поправка на двойную связь,<br>смежную с ароматическим<br>кольцом . . . . .      | -5,1                              | Приблизительно 0 |                       |                       | -4,3               |

Д. Поправки на группы, заменяющие группу  $\text{CH}_3$ 

| Группа                                       | $\Delta (\Delta H_{298})$<br>ккал                                  | $\Delta a$ | $\Delta b \cdot 10^3$ | $\Delta c \cdot 10^4$ | $\Delta S_{298}^0$ |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| -Br . . . . .                                | 10,0                                                               | 2,81       | -19,41                | 6,33                  | 3,0*               |
| -CN . . . . .                                | 39,0                                                               | 3,64       | -13,92                | 4,53                  | 4,0                |
| -COOH . . . . .                              | -87,0                                                              | 8,50       | -15,07                | 7,94                  | 15,4               |
| -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .     | 32,3                                                               | -0,79      | 53,63                 | -19,21                | 21,7               |
| -Cl . . . . .                                | 0 для первого<br>Cl у углерода;<br>4,5 для каждого<br>последующего | 2,19       | -18,85                | 6,26                  | 0                  |
| -F . . . . .                                 | -35,0                                                              | 2,24       | -23,61                | 11,79                 | -1,0*              |
| -J . . . . .                                 | 24,8                                                               | 2,73       | -17,37                | 4,09                  | 5,0*               |
| -NH <sub>2</sub> . . . . .                   | 12,3                                                               | 1,26       | -7,32                 | 2,23                  | -4,8               |
| -NO <sub>2</sub> . . . . .                   | 1,2                                                                | 6,3        | -19,53                | 10,36                 | 2,0                |
| =O (альдегид) . . . . .                      | -12,9                                                              | 3,61       | -55,72                | 22,72                 | -12,3              |
| =O (кетон) . . . . .                         | -13,2                                                              | 5,02       | -66,08                | 30,21                 | -2,4               |
| -OH (алифатические,<br>мета, пара) . . . . . | -32,7                                                              | 3,17       | -14,86                | 5,59                  | 2,6                |
| -OH (орто) . . . . .                         | -47,7                                                              | —          | —                     | —                     | —                  |
| -SH . . . . .                                | 15,8                                                               | 4,07       | -24,96                | 12,37                 | 5,2                |

\* К вычисленным поправкам на энтропию галоидов для метильных производных следует прибавить единицу. Например,  $S$  хлористого метила равна 44,5 (основная группа) + 10,4 (первичное замещение группой  $\text{CH}_3$ ) — 0,0 (замещение хлором) + 1,0.



### III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ОДНОМЕРНОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

| $\frac{\Theta}{T}$ | $C$   | $\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$ | $S$      | $\frac{Z-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$ | $\frac{\Theta}{T}$ | $C$    | $\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$ | $S$   | $\frac{Z-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$ |
|--------------------|-------|-----------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|--------------------|--------|-----------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------|
| 0                  | 1,986 | 1,986                                         | $\infty$ | $\infty$                                                  | 2,30               | 1,302  | 0,510                                         | 0,719 | 0,210                                                     |
| 0,10               | 1,983 | 1,888                                         | 6,560    | 4,67                                                      | 2,40               | 1,256  | 0,476                                         | 0,665 | 0,189                                                     |
| 0,15               | 1,981 | 1,841                                         | 5,730    | 3,89                                                      | 2,50               | 1,210  | 0,444                                         | 0,614 | 0,170                                                     |
| 0,20               | 1,979 | 1,761                                         | 5,190    | 3,39                                                      | 2,60               | 1,164  | 0,414                                         | 0,568 | 0,153                                                     |
| 0,25               | 1,976 | 1,747                                         | 4,740    | 2,99                                                      | 2,70               | 1,119  | 0,386                                         | 0,525 | 0,138                                                     |
| 0,30               | 1,974 | 1,702                                         | 4,390    | 2,68                                                      | 2,80               | 1,074  | 0,360                                         | 0,485 | 0,125                                                     |
| 0,35               | 1,967 | 1,659                                         | 4,080    | 2,42                                                      | 2,90               | 1,030  | 0,336                                         | 0,448 | 0,112                                                     |
| 0,40               | 1,960 | 1,615                                         | 3,820    | 2,20                                                      | 3,00               | 0,986  | 0,312                                         | 0,414 | 0,102                                                     |
| 0,45               | 1,952 | 1,572                                         | 3,600    | 2,02                                                      | 3,10               | 0,943  | 0,291                                         | 0,382 | 0,092                                                     |
| 0,50               | 1,945 | 1,531                                         | 3,380    | 1,85                                                      | 3,20               | 0,901  | 0,270                                         | 0,353 | 0,083                                                     |
| 0,55               | 1,938 | 1,490                                         | 3,200    | 1,709                                                     | 3,30               | 0,860  | 0,251                                         | 0,326 | 0,075                                                     |
| 0,60               | 1,928 | 1,449                                         | 3,031    | 1,581                                                     | 3,40               | 0,820  | 0,233                                         | 0,301 | 0,067                                                     |
| 0,65               | 1,918 | 1,410                                         | 2,877    | 1,467                                                     | 3,50               | 0,781  | 0,217                                         | 0,277 | 0,061                                                     |
| 0,70               | 1,908 | 1,371                                         | 2,736    | 1,364                                                     | 3,60               | 0,744  | 0,201                                         | 0,256 | 0,055                                                     |
| 0,75               | 1,896 | 1,334                                         | 2,604    | 1,270                                                     | 3,70               | 0,707  | 0,187                                         | 0,236 | 0,050                                                     |
| 0,80               | 1,884 | 1,297                                         | 2,482    | 1,185                                                     | 3,80               | 0,672  | 0,173                                         | 0,218 | 0,045                                                     |
| 0,85               | 1,871 | 1,260                                         | 2,369    | 1,108                                                     | 3,90               | 0,637  | 0,160                                         | 0,201 | 0,041                                                     |
| 0,90               | 1,858 | 1,224                                         | 2,262    | 1,037                                                     | 4,00               | 0,604  | 0,148                                         | 0,185 | 0,037                                                     |
| 0,95               | 1,844 | 1,191                                         | 2,162    | 0,972                                                     | 4,20               | 0,542  | 0,127                                         | 0,157 | 0,030                                                     |
| 1,00               | 1,829 | 1,156                                         | 2,068    | 0,911                                                     | 4,40               | 0,484  | 0,109                                         | 0,133 | 0,025                                                     |
| 1,05               | 1,814 | 1,123                                         | 1,979    | 0,856                                                     | 4,60               | 0,431  | 0,0927                                        | 0,113 | 0,020                                                     |
| 1,10               | 1,798 | 1,090                                         | 1,895    | 0,804                                                     | 4,80               | 0,383  | 0,0790                                        | 0,096 | 0,016                                                     |
| 1,15               | 1,782 | 1,058                                         | 1,815    | 0,756                                                     | 5,00               | 0,339  | 0,0673                                        | 0,081 | 0,014                                                     |
| 1,20               | 1,765 | 1,027                                         | 1,740    | 0,712                                                     | 5,20               | 0,300  | 0,0573                                        | 0,068 | 0,011                                                     |
| 1,25               | 1,747 | 0,997                                         | 1,668    | 0,671                                                     | 5,40               | 0,262  | 0,0487                                        | 0,058 | 0,009                                                     |
| 1,30               | 1,729 | 0,968                                         | 1,600    | 0,632                                                     | 5,60               | 0,232  | 0,0413                                        | 0,049 | 0,007                                                     |
| 1,35               | 1,711 | 0,939                                         | 1,535    | 0,596                                                     | 5,80               | 0,204  | 0,0353                                        | 0,041 | 0,006                                                     |
| 1,40               | 1,692 | 0,911                                         | 1,437    | 0,563                                                     | 6,00               | 0,178  | 0,0297                                        | 0,035 | 0,005                                                     |
| 1,45               | 1,673 | 0,883                                         | 1,414    | 0,531                                                     | 6,40               | 0,136  | 0,0251                                        | 0,024 | 0,003                                                     |
| 1,50               | 1,659 | 0,856                                         | 1,358    | 0,502                                                     | 6,80               | 0,103  | 0,0151                                        | 0,017 | 0,002                                                     |
| 1,55               | 1,633 | 0,829                                         | 1,304    | 0,474                                                     | 7,20               | 0,077  | 0,0107                                        | 0,014 | 0,001                                                     |
| 1,60               | 1,612 | 0,804                                         | 1,252    | 0,448                                                     | 7,60               | 0,057  | 0,0076                                        | 0,009 | 0,001                                                     |
| 1,65               | 1,592 | 0,779                                         | 1,203    | 0,424                                                     | 8,00               | 0,0427 | 0,0053                                        | 0,006 | 0,001                                                     |
| 1,70               | 1,570 | 0,755                                         | 1,156    | 0,401                                                     | 8,40               | 0,032  | 0,0038                                        | 0,004 | 0,000                                                     |
| 1,75               | 1,549 | 0,731                                         | 1,111    | 0,379                                                     | 8,80               | 0,023  | 0,0030                                        | 0,003 |                                                           |
| 1,80               | 1,527 | 0,708                                         | 1,067    | 0,359                                                     | 9,20               | 0,017  | 0,0018                                        | 0,002 |                                                           |
| 1,85               | 1,505 | 0,686                                         | 1,026    | 0,340                                                     | 9,60               | 0,012  | 0,0013                                        | 0,001 |                                                           |
| 1,90               | 1,483 | 0,664                                         | 0,986    | 0,322                                                     | 10,00              | 0,009  | 0,0009                                        | 0,001 |                                                           |
| 1,95               | 1,461 | 0,633                                         | 0,948    | 0,305                                                     | 11                 | 0,004  | 0,004                                         |       |                                                           |
| 2,00               | 1,439 | 0,622                                         | 0,911    | 0,289                                                     | 12                 | 0,0017 | 0,0001                                        |       |                                                           |
| 2,10               | 1,393 | 0,582                                         | 0,842    | 0,259                                                     | 13                 | 0,0007 |                                               |       |                                                           |
| 2,20               | 1,348 | 0,545                                         | 0,778    | 0,233                                                     |                    |        |                                               |       |                                                           |

## IV. ЧЕТЫРЕХЗНАЧНЫЕ ЛОГАРИФМЫ

| Числа | 0                  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |    |    |    |    |    |    |    |
|-------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|----|----|----|----|----|----|----|
|       |                    |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 10    | 0000               | 0043 | 0086 | 0128 | 0170 | 0212 | 0253 | 0294 | 0334 | 0374 | 4                      | 8 | 12 | 17 | 21 | 25 | 29 | 33 | 37 |
| 11    | 0414 <sup>24</sup> | 0453 | 0492 | 0531 | 0569 | 0607 | 0645 | 0682 | 0719 | 0755 | 4                      | 8 | 11 | 15 | 19 | 23 | 26 | 30 | 34 |
| 12    | 0792               | 0828 | 0864 | 0899 | 0934 | 0969 | 1004 | 1038 | 1072 | 1106 | 3                      | 7 | 10 | 14 | 17 | 21 | 24 | 28 | 31 |
| 13    | 1139               | 1173 | 1206 | 1239 | 1271 | 1303 | 1335 | 1367 | 1399 | 1430 | 3                      | 6 | 10 | 13 | 16 | 19 | 23 | 26 | 29 |
| 14    | 1461               | 1492 | 1523 | 1553 | 1584 | 1614 | 1644 | 1673 | 1703 | 1732 | 3                      | 6 | 9  | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 |
| 15    | 1761               | 1790 | 1818 | 1847 | 1875 | 1903 | 1931 | 1959 | 1987 | 2014 | 3                      | 6 | 8  | 11 | 14 | 17 | 20 | 22 | 25 |
| 16    | 2041               | 2068 | 2095 | 2122 | 2148 | 2175 | 2201 | 2227 | 2253 | 2279 | 3                      | 5 | 8  | 11 | 13 | 16 | 18 | 21 | 24 |
| 17    | 2304               | 2330 | 2355 | 2380 | 2405 | 2430 | 2455 | 2480 | 2504 | 2529 | 2                      | 5 | 7  | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 22 |
| 18    | 2553               | 2577 | 2601 | 2625 | 2648 | 2672 | 2695 | 2718 | 2742 | 2765 | 2                      | 5 | 7  | 9  | 12 | 14 | 16 | 19 | 21 |
| 19    | 2788               | 2810 | 2833 | 2856 | 2878 | 2900 | 2923 | 2945 | 2967 | 2989 | 2                      | 4 | 7  | 9  | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| 20    | 3010               | 3032 | 3054 | 3075 | 3096 | 3118 | 3139 | 3160 | 3181 | 3201 | 2                      | 4 | 6  | 8  | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| 21    | 3222               | 3243 | 3263 | 3284 | 3304 | 3324 | 3345 | 3365 | 3385 | 3404 | 2                      | 4 | 6  | 8  | 11 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| 22    | 3424               | 3444 | 3464 | 3483 | 3502 | 3522 | 3541 | 3560 | 3579 | 3598 | 2                      | 4 | 6  | 8  | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| 23    | 3617               | 3636 | 3655 | 3674 | 3692 | 3711 | 3729 | 3747 | 3766 | 3784 | 2                      | 4 | 6  | 7  | 9  | 11 | 13 | 15 | 17 |
| 24    | 3802               | 3820 | 3838 | 3856 | 3874 | 3892 | 3909 | 3927 | 3945 | 3962 | 2                      | 4 | 5  | 7  | 9  | 11 | 12 | 14 | 16 |
| 25    | 3979               | 3997 | 4014 | 4031 | 4048 | 4065 | 4082 | 4099 | 4116 | 4133 | 2                      | 3 | 5  | 7  | 9  | 10 | 12 | 14 | 15 |
| 26    | 4150               | 4166 | 4183 | 4200 | 4216 | 4232 | 4249 | 4265 | 4281 | 4298 | 2                      | 3 | 5  | 7  | 8  | 10 | 11 | 13 | 15 |
| 27    | 4314               | 4330 | 4346 | 4362 | 4378 | 4393 | 4409 | 4425 | 4440 | 4456 | 2                      | 3 | 5  | 6  | 8  | 9  | 11 | 13 | 14 |
| 28    | 4472               | 4487 | 4502 | 4518 | 4533 | 4548 | 4564 | 4579 | 4594 | 4609 | 2                      | 3 | 5  | 6  | 8  | 9  | 11 | 12 | 14 |
| 29    | 4624               | 4639 | 4654 | 4669 | 4683 | 4698 | 4713 | 4728 | 4742 | 4757 | 1                      | 3 | 4  | 6  | 7  | 9  | 10 | 12 | 13 |
| 30    | 4771               | 4786 | 4800 | 4814 | 4829 | 4843 | 4857 | 4871 | 4886 | 4900 | 1                      | 3 | 4  | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 | 13 |
| 31    | 4914               | 4928 | 4942 | 4955 | 4969 | 4983 | 4997 | 5011 | 5024 | 5038 | 1                      | 3 | 4  | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 | 12 |
| 32    | 5051               | 5065 | 5079 | 5092 | 5105 | 5119 | 5132 | 5145 | 5159 | 5172 | 1                      | 3 | 4  | 5  | 7  | 8  | 9  | 11 | 12 |
| 33    | 5185               | 5198 | 5211 | 5224 | 5237 | 5250 | 5263 | 5276 | 5289 | 5302 | 1                      | 3 | 4  | 5  | 6  | 8  | 9  | 10 | 12 |
| 34    | 5315               | 5328 | 5340 | 5353 | 5366 | 5378 | 5391 | 5403 | 5416 | 5428 | 1                      | 3 | 4  | 5  | 6  | 8  | 9  | 10 | 11 |
| 35    | 5441               | 5453 | 5465 | 5478 | 5490 | 5502 | 5514 | 5527 | 5539 | 5551 | 1                      | 2 | 4  | 5  | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 |
| 36    | 5563               | 5575 | 5587 | 5599 | 5611 | 5623 | 5635 | 5647 | 5658 | 5670 | 1                      | 2 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 |
| 37    | 5682               | 5694 | 5705 | 5717 | 5729 | 5740 | 5752 | 5763 | 5775 | 5786 | 1                      | 2 | 3  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| 38    | 5798               | 5809 | 5821 | 5832 | 5843 | 5855 | 5866 | 5877 | 5888 | 5899 | 1                      | 2 | 3  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| 39    | 5911               | 5922 | 5933 | 5944 | 5955 | 5966 | 5977 | 5988 | 5999 | 6010 | 1                      | 2 | 3  | 4  | 5  | 7  | 8  | 9  | 10 |

## Продолжение

| Числа |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | Пропорциональные части |   |   |   |   |   |   |   |   |    |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
|       | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 40    | 6021 | 6031 | 6042 | 6053 | 6064 | 6075 | 6085 | 6096 | 6107 | 6117 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 41    | 6128 | 6138 | 6149 | 6160 | 6170 | 6180 | 6191 | 6201 | 6212 | 6222 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |    |
| 42    | 6232 | 6243 | 6253 | 6263 | 6274 | 6284 | 6294 | 6304 | 6314 | 6325 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |    |
| 43    | 6335 | 6345 | 6355 | 6365 | 6375 | 6385 | 6395 | 6405 | 6415 | 6425 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |    |
| 44    | 6435 | 6444 | 6454 | 6464 | 6474 | 6484 | 6493 | 6503 | 6513 | 6522 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |    |
| 45    | 6532 | 6542 | 6551 | 6561 | 6571 | 6580 | 6590 | 6599 | 6609 | 6618 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |    |
| 46    | 6628 | 6637 | 6646 | 6656 | 6665 | 6675 | 6684 | 6693 | 6702 | 6712 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 8 |    |
| 47    | 6721 | 6730 | 6739 | 6749 | 6758 | 6766 | 6776 | 6785 | 6794 | 6803 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 |    |
| 48    | 6812 | 6821 | 6830 | 6839 | 6848 | 6857 | 6866 | 6875 | 6884 | 6893 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |    |
| 49    | 6902 | 6911 | 6920 | 6928 | 6937 | 6946 | 6955 | 6964 | 6972 | 6981 | 1                      | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |    |
| 50    | 6990 | 6998 | 7007 | 7016 | 7024 | 7033 | 7042 | 7050 | 7059 | 7067 | 1                      | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |    |
| 51    | 7076 | 7084 | 7093 | 7101 | 7110 | 7118 | 7126 | 7135 | 7143 | 7152 | 1                      | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |    |
| 52    | 7160 | 7168 | 7177 | 7185 | 7193 | 7202 | 7210 | 7218 | 7226 | 7235 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 |    |
| 53    | 7243 | 7251 | 7259 | 7267 | 7275 | 7284 | 7292 | 7300 | 7308 | 7316 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |    |
| 54    | 7324 | 7332 | 7340 | 7348 | 7356 | 7364 | 7372 | 7380 | 7388 | 7396 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |    |
| 55    | 7404 | 7412 | 7419 | 7427 | 7435 | 7443 | 7451 | 7459 | 7466 | 7474 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |    |
| 56    | 7482 | 7490 | 7497 | 7505 | 7513 | 7520 | 7528 | 7536 | 7543 | 7551 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |    |
| 57    | 7559 | 7566 | 7574 | 7582 | 7589 | 7597 | 7604 | 7612 | 7619 | 7627 | 1                      | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |    |
| 58    | 7634 | 7642 | 7649 | 7657 | 7664 | 7672 | 7679 | 7686 | 7694 | 7701 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |    |
| 59    | 7709 | 7716 | 7723 | 7731 | 7738 | 7745 | 7752 | 7760 | 7767 | 7774 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |    |
| 60    | 7782 | 7789 | 7796 | 7803 | 7810 | 7818 | 7825 | 7832 | 7839 | 7846 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |    |
| 61    | 7853 | 7860 | 7868 | 7875 | 7882 | 7889 | 7896 | 7903 | 7910 | 7917 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |    |
| 62    | 7924 | 7931 | 7938 | 7945 | 7952 | 7959 | 7966 | 7973 | 7980 | 7987 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |    |
| 63    | 7993 | 8000 | 8007 | 8014 | 8021 | 8028 | 8035 | 8041 | 8048 | 8055 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |    |
| 64    | 8062 | 8069 | 8075 | 8082 | 8089 | 8096 | 8102 | 8109 | 8116 | 8122 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |    |
| 65    | 8129 | 8136 | 8142 | 8149 | 8156 | 8162 | 8169 | 8176 | 8182 | 8189 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |    |
| 66    | 8195 | 8202 | 8209 | 8215 | 8222 | 8228 | 8235 | 8241 | 8248 | 8254 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |    |
| 67    | 8261 | 8267 | 8274 | 8280 | 8287 | 8293 | 8299 | 8306 | 8312 | 8319 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |    |
| 68    | 8325 | 8331 | 8338 | 8344 | 8351 | 8357 | 8363 | 8370 | 8376 | 8382 | 1                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |    |
| 69    | 8388 | 8395 | 8401 | 8407 | 8414 | 8420 | 8426 | 8432 | 8439 | 8445 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |    |

Продолжение

| Числа | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | Пропорциональные части |   |   |   |   |   |   |   |   |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
|       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1                      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 70    | 8451 | 8457 | 8463 | 8470 | 8476 | 8482 | 8488 | 8494 | 8500 | 8506 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 71    | 8513 | 8519 | 8525 | 8531 | 8537 | 8543 | 8549 | 8555 | 8561 | 8567 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 72    | 8573 | 8579 | 8585 | 8591 | 8597 | 8603 | 8609 | 8615 | 8621 | 8627 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 73    | 8633 | 8639 | 8645 | 8651 | 8657 | 8663 | 8669 | 8675 | 8681 | 8686 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 74    | 8692 | 8698 | 8704 | 8710 | 8716 | 8722 | 8727 | 8733 | 8739 | 8745 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 75    | 8751 | 8756 | 8762 | 8768 | 8774 | 8779 | 8785 | 8791 | 8797 | 8802 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 76    | 8808 | 8814 | 8820 | 8825 | 8831 | 8837 | 8842 | 8848 | 8854 | 8859 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 77    | 8865 | 8871 | 8876 | 8882 | 8887 | 8893 | 8899 | 8904 | 8910 | 8915 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 78    | 8921 | 8927 | 8932 | 8938 | 8943 | 8949 | 8954 | 8960 | 8965 | 8971 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 79    | 8976 | 8982 | 8987 | 8993 | 8998 | 9004 | 9009 | 9015 | 9020 | 9025 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 80    | 9031 | 9036 | 9042 | 9047 | 9053 | 9058 | 9063 | 9069 | 9074 | 9079 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 81    | 9085 | 9090 | 9096 | 9101 | 9106 | 9112 | 9117 | 9122 | 9128 | 9133 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 82    | 9138 | 9143 | 9149 | 9154 | 9159 | 9165 | 9170 | 9175 | 9180 | 9186 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 83    | 9191 | 9196 | 9202 | 9206 | 9212 | 9217 | 9222 | 9227 | 9232 | 9238 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 84    | 9243 | 9248 | 9253 | 9258 | 9263 | 9269 | 9274 | 9279 | 9284 | 9289 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 85    | 9294 | 9299 | 9304 | 9309 | 9315 | 9320 | 9325 | 9330 | 9335 | 9340 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 86    | 9345 | 9350 | 9355 | 9360 | 9365 | 9370 | 9375 | 9380 | 9385 | 9390 | 1                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 87    | 9395 | 9400 | 9405 | 9410 | 9415 | 9420 | 9425 | 9430 | 9435 | 9440 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 88    | 9445 | 9450 | 9455 | 9460 | 9465 | 9469 | 9474 | 9479 | 9484 | 9489 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 89    | 9494 | 9499 | 9504 | 9509 | 9513 | 9518 | 9523 | 9528 | 9533 | 9538 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 90    | 9542 | 9547 | 9552 | 9557 | 9562 | 9566 | 9571 | 9576 | 9581 | 9586 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 91    | 9590 | 9595 | 9600 | 9605 | 9609 | 9614 | 9619 | 9624 | 9628 | 9633 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 92    | 9638 | 9643 | 9647 | 9652 | 9657 | 9661 | 9666 | 9671 | 9675 | 9680 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 93    | 9685 | 9689 | 9694 | 9699 | 9703 | 9708 | 9713 | 9717 | 9722 | 9727 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 94    | 9731 | 9736 | 9741 | 9745 | 9750 | 9754 | 9759 | 9763 | 9768 | 9773 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 95    | 9777 | 9782 | 9786 | 9791 | 9795 | 9800 | 9805 | 9809 | 9814 | 9818 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 96    | 9823 | 9827 | 9832 | 9836 | 9841 | 9845 | 9850 | 9854 | 9859 | 9863 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 97    | 9868 | 9872 | 9877 | 9881 | 9886 | 9890 | 9894 | 9899 | 9903 | 9908 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 98    | 9912 | 9917 | 9921 | 9926 | 9930 | 9934 | 9939 | 9943 | 9948 | 9952 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 99    | 9956 | 9961 | 9965 | 9969 | 9974 | 9978 | 9983 | 9987 | 9991 | 9996 | 0                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |

40