

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

Е. Б. Рудный, Л. Н. Сидоров, Т. М. Рощина

ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ
(Методическая разработка
для группы физико-химиков)

Под редакцией
О. М. Полторока

Москва - 1992

Основная литература:

Эткинс П. Физическая химия. т.1. М.: Мир, 1980.

Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: МГУ, 1987.

Курс физической химии. Под ред. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1964.

Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. т.6. Физическая химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ. 1988.

Термодинамические справочники:

Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978–1982, в 4 томах.

Термические константы веществ. М.: ВИНТИ, 1963–1981, в 10 томах.

Дополнительная литература:

Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе. М.: Мир, 1987.

Кричевский И.Ф. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970.

Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: МГУ, 1987.

Основная цель курса:

научить студента решать задачи на расчет фазовых и химических равновесий.

Студент должен научиться:

Для конкретной задачи выбрать подходящую термодинамическую модель.

Перевести задачу на математический язык – условная минимизация характеристической функции или решение системы нелинейных уравнений.

В простейших случаях получить окончательное аналитическое решение.

Оценить каким образом изменение температуры и давления повлияет на равновесные концентрации.

МОДУЛЬ 1. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Основные понятия и постулаты термодинамики

Литература: Воронин – предисловие и §1–3.

Понятия: Термодинамика. Равновесие. Функция состояния. Термодинамические свойства. Термодинамическая модель. Система. Окружение. Изолированная система. Закрытая система. Открытая система. Внешние переменные. Внутренние переменные. Интенсивные переменные (X). Экстенсивные переменные (Y). Элементный состав (n_1, \dots, n_s). Фазовый состав. Химический состав (n_1, \dots, n_c). Число составляющих веществ (c). Число независимых составляющих (компонентов) (\hat{c}). Смесь. Раствор. Чистое (индивидуальное) вещество. Температура (T). Общая вариантность системы (Φ). Аддитивность.

Постулаты: 0 равновесии. 0 температуре. 0 внутренних переменных. Об аддитивности.

Уравнения: Закон сохранения массы. Балансовые соотношения. Средняя молекулярная масса в растворе (см. задачу 2). Теорема Эйлера для однородных функций: Если f – однородная функция первого порядка относительно экстенсивных переменных $f(\lambda Y_1, \dots, \lambda Y_n, X_1, \dots, X_m) = \lambda f(Y_1, \dots, Y_n, X_1, \dots, X_m)$ то $\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial Y_i} \right) Y_i = f$. Если f – однородная функция нулевого порядка относительно экстенсивных переменных $f(\lambda Y_1, \dots, \lambda Y_n, X_1, \dots, X_m) = f(Y_1, \dots, Y_n, X_1, \dots, X_m)$ то $\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial Y_i} \right) Y_i = 0$.

Проблемы: Выбор для конкретной химической задачи системы, внешних и внутренних переменных, запись балансовых соотношений.

1. а) Химик проводит под тягой реакцию синтеза азотной кислоты из нитрата калия и серной кислоты. б) Для получения трифторида железа химик нагревает в закрытом реакторе смесь железа и дифторида ксенона. Выберите для этих двух случаев

систему, окружение, внешние и внутренние переменные. Какие переменные будут интенсивные, какие экстенсивные? Сколько фаз будет находиться в системе? Запишите все возможные балансовые соотношения.

Расчеты с использованием средней молекулярной массы раствора.

2. Докажите, что для раствора заданного состава будет выполняться соотношение $n = m/M$, где m – суммарная масса раствора, $M = \sum_i x_i M_i$ – средняя молекулярная масса, $n = \sum_i n_i$ – суммарное количество молей раствора.

3. Сколько грамм CaO , SiO_2 , Al_2O_3 надо взять для получения 1 кг расплава состава $2\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. (99.7 г, 266.6 г, 633.7 г.)

4. Докажите теорему Эйлера для однородных функций в общем случае. Для этого продифференцируйте обе части по λ , а затем приравняйте λ единице.

2. Термическое уравнение состояния

Литература: Эткинс – гл. 1, Воронин – §2.

Понятия: Термическое уравнение состояния. Термические коэффициенты. Коэффициент объемного расширения (α_V). Изотермический коэффициент сжатия (κ_T). Относительный коэффициент давления (α_p). Идеальный газ. Реальный газ. Мольный объем ($V_m = V/n$). Парциальный мольный объем $V'_m = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}$.

$$\alpha_V = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \alpha_p = - \left(\frac{1}{p} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Уравнения: Уравнение состояния идеального газа $PV=nRT$.
Уравнение состояния жидкости и твердого тела $V \approx \text{const}$.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$.

Вириальное уравнение состояния.

$$\frac{pV}{nRT} = \left(1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \dots \right)$$

Соотношения между частными производными

инвертер $\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z = 1 / \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z$ пермутер $\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = -1$

Дифференцирование сложных функций

$z = f(x, y)$, а $x = \phi(u, v)$ и $y = \psi(u, v)$. Тогда

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_v = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_v + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_v \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial v} \right)_u$$

Дифференцирование неявной функции

$$F(x, y, z) = 0 \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \frac{F'_x(x, y, z)}{F'_z(x, y, z)}$$

Условие полного дифференциала. Если $z = f(x, y)$,

$$\text{то } dz = f_1 dx + f_2 dy \text{ и при этом } \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x} \right)_y.$$

Связь мольного объема и парциального мольного объема для чистого вещества $V_m = V'_m$.

Проблемы: Расчеты по уравнению состояния.

1. Некоторый газ имел плотность при 300 К при давлении 0.4 атм 1.512 г/л. Определите молекулярный вес газа, считая что его поведение подчиняется уравнению состояния идеального газа. (93 г/моль)

2. Рассчитайте давление, оказываемое 1 молем этилена, ведущего себя как а) идеальный газ, б) вандерваальсов газ, если он находится при следующих условиях 1) при 273.15 К в 22.414 л, 2) при 1000 К в 100 см³. Константы в уравнении Ван-дер-Ваальса $a=4.471 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$, $b=0.05714 \text{ л/моль}$. (1 - 1 и 0.994 атм, 2 - 821 и 1467 атм)

Нахождение одного термического коэффициента через другие.

3. Пусть для некоторого тела экспериментально определены следующие производные: $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$. Каким образом из этих данных можно рассчитать $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$.

Определение термических коэффициентов из уравнения состояния (производная неявной функции).

4. Рассчитайте коэффициенты объемного расширения α_V и изотермического сжатия κ_T при 298 К и 1 л для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса (коэффициенты a и b взять из задачи N2), (0.0037 К^{-1} , 1 атм^{-1} ; 0.0037 К^{-1} , 1.01 атм^{-1})

Построение уравнения состояния из термических коэффициентов (интегрирование полного дифференциала).

5. В ряде экспериментов с некоторым твердым телом установлено, что 1) объемный коэффициент расширения не зависит от температуры и прямо пропорционален давлению $\alpha_V = a \cdot p$, 2) изотермический коэффициент сжимаемости не зависит от давления и прямо пропорционален температуре $\kappa_T = -b \cdot T$. Покажите, что эти экспериментальные выводы справедливы только в том случае, если между константами a и b существует связь. Найдите эту связь.

6. Некоторое твердое тело имеет термические коэффициенты равные $\alpha_V = a/V$ и $\kappa_T = b/V$, где a , b - константы. Вывести уравнение состояния данного тела. ($V = V_0 + a \cdot T - b \cdot p$)

7. Некоторое твердое тело имеет термические коэффициенты равные $\alpha_V = (a + c \cdot p)/V$ и $\kappa_T = (b - c \cdot T)/V$, где a , b , c - константы. Вывести уравнение состояния данного тела. ($V = V_0 + a \cdot T - b \cdot p + c \cdot p \cdot T$)

8. Для газа изобарический коэффициент расширения и изотермический коэффициент сжимаемости равны. $\alpha_V = \frac{R}{pV}$, $\kappa_T = \frac{RT}{p^2 V}$. Какому уравнению состояния подчиняется этот газ?

9. Убедитесь, что для газа Ван-дер-Ваальса мольный объем равен парциальному мольному объему.

3. Первый закон термодинамики.

Калорическое уравнение состояния

Литература: Эткинс - гл. 2 и 3, Воронин - §4.

Понятия: Внутренняя энергия (U). Энтальпия ($H=U+pV$).
Функции перехода. Теплота (Q). Работа (W). Работа расширения.
Калорический коэффициент. Теплоемкость (C). Термодинамический

процесс. Равновесный процесс. Неравновесный процесс. Теплоемкость при постоянном объеме (C_V). Теплоемкость при постоянном давлении (C_P). Дросселирование газов. Адиабатическое расширение.

Уравнения:

Свойства функции состояния $\oint dU = 0$, $\int dU = U_2 - U_1 = \Delta U$.

Свойства не функции состояния $\oint dQ \neq 0$, $\int dQ = Q$.

Первый закон термодинамики $dU = dQ + dW$.

Условие реализации равновесного процесса.

Работа расширения против сил внешнего давления $dW = -p_{\text{ex}} dV$.

Связь изменения внутренней энергии с теплотой при $V = \text{const}$
 $Q_V = \Delta U$.

Внутренняя энергия как функция объема и температуры (калорическое уравнение состояния) $dU = C_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV$.

Связь изменения энтальпии с теплотой при $p = \text{const}$ $Q_P = \Delta H$.

Энтальпия как функция давления и температуры

$$dH = C_P dT + \left\{ -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right\} dp$$

Связь между C_V и C_P (см. задачу 3).

Проблемы: Построение калорического уравнения состояния из калорических и термических коэффициентов.

1. Определите, чему равны $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ и $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T$ для газов, подчиняющихся следующим уравнениям состояния: а) идеального газа, б) Ван-дер-Ваальса. Получите калорическое уравнение состояние этих газов в приближении, что C_V не зависит от температуры. (0 , an^2/V^2 ; 0 , 0 ; $U = C_V T + U_0$, $U = C_V T - an^2/V + U_0$)

Расчет различных производных, связанных с внутренней энергией и энтальпией.

2. Определите $(\partial T / \partial V)_U$ для 0.5 моля газа Ван-дер-Ваальса (эксперимент Джоуля) если $V = 10$ л, $a = 4.471$ л²атм/моль², $C_{V,m} = 3/2 R$. (-0.18 К/л)

3. Докажите, что для любого вещества выполняется соотношение $C_P - C_V = \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$.

4. Удельная теплоемкость $C = dq/dT$ обычно измеряется при постоянном давлении или при постоянном объеме, однако могут быть постоянными и другие переменные. Выразите C_H (при постоянной энтальпии) через некоторые (или все) величины: $P, T, V, C_p, (\partial V/\partial T)_p$, и $(\partial V/\partial p)_T$. Примите, что система закрыта, гомогенна, имеет только две степени свободы (в данном случае T и H) и не производит никакой иной работы, кроме работы расширения.

5. Как можно показать, $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$. Используя это соотношение, определите, чему равны $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_T$ для газов, подчиняющихся следующим уравнениям состояния: 1) идеального газа, 2) газа Ван-дер-Ваальса.

6. Докажите, что если $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, то и $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$.

Расчет работы расширения, теплоты, ΔU и ΔH для различных процессов с использованием уравнения состояния и теплоемкостей.

7. Рассчитайте работу расширения 0.5 моля этилена при 27°C от 1 л до 10 л, если а) расширение происходило против постоянного внешнего давления 1 атм; б) расширение происходило обратимо, а этилен подчинялся уравнению состояния идеального газа; в) расширение происходило обратимо, а этилен подчинялся уравнению Ван-дер-Ваальса $a=4.471 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$, $b=0.05714 \text{ л/моль}$. ($-900, -2870, -2800 \text{ Дж}$)

8. Один моль одноатомного идеального газа ($C_{V,m} = 3/2 R$) проведен через обратимый цикл:

1-2	$V=\text{const}$	от 298 К до 596 К
2-3	$T=\text{const}$	от 12.2 л до 24.4 л
3-1	$p=\text{const}$	от 596 К до 298 К

Рассчитать $Q, W, \Delta U$ и ΔH для всех процессов.

(1-2: 3716, 0, 3716, 6194 Дж;

2-3: 3435, -3435, 0, 0 Дж;

3-1: -6194, 2478, -3716, -6194 Дж)

9. 2.42 г Kr ($M = 83.8 \text{ г/моль}$) взятого при давлении 2 атм и температуре 298 К расширяются адиабатически и обратимо до давления 1 атм. Определить конечную температуру и работу расширения. Какие значения будут иметь конечная температура и работа

расширения, если газ расширяется против постоянного внешнего давления 1 атм? $c_{V,m} = 3/2 R$, газ считать идеальным. (226 К, 26 Дж; 238 К, 21 Дж)

4. Второй закон термодинамики. Обратимые процессы

Литература: Эткинс – гл. 6.

Понятия: Обратимый процесс. Необратимый процесс. Самопроизвольный процесс. Энтропия (S). Энергия Гельмгольца ($A=U-TS$). Энергия Гиббса ($G=U-TS+pV$). Максимальная работа. Характеристическая функция $\{U(S,V), H(S,p), A(T,V), G(T,p)\}$.

Уравнения: Второй закон термодинамики $dS \geq \delta Q/T$.

Соотношения Максвелла.

Связь производных термодинамических величин с термическими и калорическими коэффициентами.

Проблемы: Расчет изменения энтропии в обратимых процессах.

1. 1 моль бензола обратимо испаряется при температуре его кипения. Пар обратимо расширяется против внешнего давления в 1 атм. Рассчитать для этого процесса мольные значения Q , W , ΔU , ΔS , ΔG , считая пар идеальным газом. Температура кипения $t_b = 80^\circ\text{C}$, $\Delta H = 30.8$ кДж/моль. (30.8, -2.9, 27.9 кДж/моль, 87.2 Дж/моль·К, 0 кДж/моль)

Расчет производных термодинамических функций.

2. Исходя из определения энергии Гельмгольца и фундаментального уравнения Гиббса найти выражение для дифференциала dA . Вывести соответствующее уравнение Максвелла.

3. Доказать, что:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$
$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$
$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

4. Вычислите изменение энтропии, происходящее при расширении до 1 л и одновременном нагревании до 100°C аргона, содержащегося в контейнере объемом 500 мл при 25°C и давлении 1 атм.

$$C_V = \frac{3}{2}R. \quad (0.175 \text{ Дж/К})$$

5. Рассчитайте коэффициент Джоуля–Томсона (дросселирование газа) $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$ для ксенона при комнатной температуре и атмосферном давлении. Считать, что ксенон подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса ($a = 4.194 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}^2$, $b = 0.051 \text{ л/моль}$). $C_V = \frac{3}{2}R$. (1.46 К/атм)

6. Рассчитайте разность C_p и C_V для меди и бензола при комнатной температуре и атмосферном давлении. Оцените разность теплот, необходимых для повышения температуры 500-граммовых образцов каждого вещества на 50 К при постоянных давлении и объеме. $\alpha_V(\text{Cu}) = 0.501 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_V(\text{C}_6\text{H}_6) = 12.4 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $\kappa_T(\text{Cu}) = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$, $\kappa_T(\text{C}_6\text{H}_6) = 96.3 \cdot 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$, $\rho(\text{Cu}) = 8.96 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.92 \text{ г/см}^3$. (0.77 и 38 Дж/моль·К, 0.3 и 12.2 кДж)

7. Вычислите скорость звука в азоте при нормальных условиях (0°C, 1 атм), если $C_{p,m} = 7/2R$. Использовать соотношение из гидромеханики $c_{\text{звук}} = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_S}$, где ρ – плотность.

Получение характеристических функций для идеальных газов и абсолютно твердых тел.

8. Выведите характеристические уравнения $U(S, V)$, $H(S, p)$, $A(T, V)$, $G(T, p)$ для идеального газа, считая, что его теплоемкость не зависит от температуры.

9. Выведите характеристические уравнения $H(S, p)$, $G(T, p)$ для абсолютно твердого тела, считая, что его теплоемкость не зависит от температуры.

5. Второй закон термодинамики. Необратимые процессы

Литература: Эткинс – гл. 5.

Понятия: Экстремум характеристической функции. Вариация характеристической функции. Дифференциал характеристической функции. Заторможенное равновесие. Термическое равновесие.

Механическое равновесие. Химическое равновесие.

Уравнения: Расчет изменения энтропии системы при необратимых процессах $\Delta S_{\text{сист}}^{\text{необр}} = \Delta S_{\text{сист}}^{\text{обр}}$.

Расчет изменения энтропии окружения при необратимых процессах

$$\Delta S_{\text{окр}} = Q_{\text{окр}}/T_{\text{окр}}.$$

$$\text{Условия равновесия } \left. \begin{array}{l} G = \min \text{ при } p \text{ и } T \text{ const} \\ A = \min \text{ при } V \text{ и } T \text{ const} \\ S = \max \text{ при } U \text{ и } V \text{ const} \end{array} \right\}$$

Проблемы: Расчет изменения энтропии системы, окружения и "всей Вселенной" для различных необратимых процессов.

1. Рассчитайте изменение энтропии системы, изменение энтропии окружения, суммарное изменение энтропии "во всей вселенной" при а) смешивании двух частей воды с температурами t_1 и t_2 , б) необратимом изотермическом расширении (сжатии) газа против постоянного внешнего давления p от V_1 до V_2 , в) необратимом адиабатическом расширении (сжатии) газа против постоянного внешнего давления p от V_1 до V_2 , г) необратимом нагревании газа от t_1 до t_2 .

2. Покажите, что установление конечного равновесного состояния в перечисленных выше ситуациях соответствует максимуму энтропии во "всей вселенной".

3. Покажите, что максимум энтропии во "всей вселенной" соответствует минимуму энергии Гельмгольца для системы при $T, V = \text{const}$ и минимуму энергии Гиббса для системы при $T, p = \text{const}$.

6. Термодинамика индивидуального вещества

Литература: Эткинс – гл. 6, рекомендации комиссии ИЮПАК.

Понятия: Абсолютное значение энтропии. Стандартное состояние вещества. Фазовое состояние. Стандартное состояние реального газа. Фугитивность (f). Приведенная энергия Гиббса $\{\Phi = -(G-H_0)/T, \Phi' = -(G-H_{298})/T\}$.

Уравнения: Третий закон термодинамики.

Связь фугитивности с давлением $\ln f = \ln p + \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$

Проблемы: Использование термодинамических справочных данных.

1. Найдите термодинамические величины для четырехфтористого углерода в справочниках "Термические константы веществ" и "Термодинамические свойства индивидуальных веществ". Что они означают? Совпадают ли они между собой? Почему?

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

2. 1 моль газа, подчиняющийся уравнению состояния $\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{b}{T}$, где $b = 1$ К/атм, нагревается на 100 К от 25°C при постоянном давлении. $C_p = 38.3$ Дж/моль·К, $S_{298} = 100$ Дж/моль·К. Найти ΔU , ΔS , ΔH , ΔA , ΔG . (3.0 кДж, 11.1 Дж/К, 3.8, -11.4, -10.6 кДж)

3. Пусть C_p^0 задается уравнением $C_p^0 = a + bT - cT^{-2} + dT^2 + eT^3$ в интервале температур 298 - 1000 К. Получите выражения для приведенной энергии Гиббса Φ^0 и Φ'^0 в этом интервале температур. Какие дополнительные данные необходимы для этого.

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

4. 1 моль газа подчиняется уравнению состояния $\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{b}{\sqrt{T}}$, где $b = 1$ л·К. Найти ΔU , ΔS , ΔH , ΔA , ΔG при изотермическом расширении 1 моля газа от 10 л до 20 л при 25°C. Как зависит C_v этого газа от объема. (0.42 Дж, 5.76 Дж/К, 0.84 Дж, -1700 Дж, -1699 Дж)

5. Изотермический коэффициент сжатия воды равен $4.6 \cdot 10^{-5}$ атм⁻¹ при 25°C. Каково изменение мольной энергии Гиббса при изменении давления на 100 атм и на 10000 атм? Какая ошибка вводится при предположении, что вода несжимаема? Плотность воды составляет 0.997 г/см³. (182.6 Дж/моль, 14.09 кДж/моль).

6, Давление над 1 молеи меди при температуре 25°C увеличи-
ли от 1 до 1000 атм. Найти ΔH , ΔS , ΔG в этом процессе. Медь
приближенно считать несжимаемой, плотность меди 8.96 г/см³, $\alpha_V =$
 $5.01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. (703 Дж, -0.036 Дж/К, 714 Дж)

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

8. Вычислить суммарное изменение энтропии при следующих
процессах: 2 моля льда нагреваются от -73°C до плавления,
образующаяся вода нагревается затем до кипения и превращается в
пар (при 1 атм); пар изотермически сжимается до 2 атм и, нако-
нец, нагревается при постоянном давлении до 327°C. Значения
 C_p (тв), C_p (ж) и C_p (пар) равны соответственно 0.5, 1.0 и 0.48
кал/г·К, $\Delta H_{\text{пл}} = 79.9 \text{ кал/г}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 539 \text{ кал/г}$. (84.8 кал/К)

9. Вычислить изменение энергии Гиббса при нагревании 1
моля жидкой воды от 25°C и 1 атм до 500 К и давлении 5 атм (пар
- идеальный газ). $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}) = -285.83 \text{ кДж/моль}$,
 $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ газ}) = -241.81 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж}) = 69.95$
Дж/моль·К, $S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ газ}) = 188.72 \text{ Дж/моль·К}$, $C_p(\text{ж}) = 1.0$
кал/г·К, $C_p(\text{пар}) = 0.48 \text{ кал/г·К}$. (- 24.8 кДж)

7. Термодинамика химической реакции (предварительное рассмотрение)

Литература: Эткинс - гл. 4, рекомендации комиссии ИЮПАК.

Понятия: Оператор химической реакции Δ_r ($\Delta_r Y_m^\circ = \sum \nu_i Y_{m,i}^\circ$).
Эндотермическая реакция. Экзотермическая реакция. Бомбовая
калориметрия. Реакции: испарения, сублимации, фазового перехо-
да, атомизации, сгорания, образования. Энергия диссоциации.

Уравнения: Закон Гесса.

Уравнение Кирхгоффа $\Delta_r H_m^\circ(T_2) - \Delta_r H_m^\circ(T_1) = \int \Delta C_{p,m}^\circ dT$.
Связь $\Delta_r U$ и $\Delta_r H$. $\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + \Delta(pV) \approx \Delta_r U_m^\circ + \Delta \nu RT$

Расчет энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta H_0^\circ - T\Delta\Phi^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta\Phi'^\circ$.
Уравнения Гиббса-Гельмгольца.

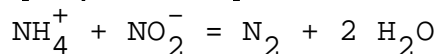
Проблемы: Расчеты изменения энтальпии, внутренней энергии, энтропии, энергии Гиббса в различных реакциях.

1. Доказать, что для реакции $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ при некоторой температуре T выполняется следующее соотношение $\Delta_r H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{SO}_3) - \Delta_f H_m^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f H_m^\circ(\text{O})$.

2. Стандартная энтальпия образования сэндвичевого соединения бис-(бензол)-хрома, была измерена в микрокалориметре. Найдено, что изменение внутренней энергии в реакции $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s}) = \text{Cr}(\text{s}) + 2 \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ при 583 К составляет 8.0 кДж/моль. Найдите энтальпию этой реакции и оцените стандартную мольную энтальпию образования сэндвичевого соединения при этой температуре. $\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}, 583 \text{ К}) = 83 \text{ кДж/моль}$. (17.7 и 148.3 кДж/моль)

3. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой (в большом избытке) при 298 К выделилась теплота - 79910 Дж. При взаимодействии 20 г Na_2O с большим избытком воды выделилась теплота - 76760 Дж. Теплота сгорания водорода $\Delta_c H_m^\circ(298 \text{ К}) = -285.84 \text{ кДж/моль}$. Вычислить $\Delta_f H_m^\circ$ и $\Delta_f U_m^\circ$ для Na_2O . (-415.4 и -414.2 кДж/моль)

4. При контакте 50 мл 0.1 N раствора NaOH с 10 мл 0.5 N раствора HCl в адиабатическом калориметре температура в смеси повышается от 25° до 25.5°C. При контакте таких же количеств растворов NaNO_2 и NH_4Cl тех же концентраций температура повышается до 28°C в результате реакции



При 298 К энтальпии образования (в кДж/моль) для воды и ионов в водных растворах равны: H_2O (-286), OH^- (-230), NH_4^+ (-133), Cl^- (-167.5), Na^+ (-329.7). Найти приближенную величину энтальпии образования для иона NO_2^- в воде при 298 К. Перечислите причины, определяющие приближенный характер найденной величины. (-103 кДж/моль)

5. ΔH° процесса плавления льда при 0°C равна 1436 кал/моль, C_p° льда и жидкой воды составляют соответственно 8.9 и

18.0 кал/моль·К. Найти ΔH_m° , ΔS_m° , ΔG_m° при $p=1$ атм для процесса $H_2O(ж, -10^\circ C) = H_2O(тв, -10^\circ C)$. Рассчитайте суммарное изменение энтропии во "всей вселенной", учитывая окружение. (-1345 кал/моль, -4.92 кал/моль·К, -50.9 кал/моль, 0.19 кал/моль·К)

6. Как связана стандартная энтальпия реакции $A+B=C$ с энтальпией, когда исходные и конечные вещества находятся при давлении 10^{10} Па?

7. Что нужно, чтобы рассчитать следующие величины:

$$H_m^\circ(\text{NaCl}, s, 298.15 \text{ K}) - H_m^\circ(\text{NaCl}, s, 0 \text{ K})$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{NaCl}, s, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{NaCl}, s, 0 \text{ K})$$

8. Напишите, как зависит стандартная энтальпия образования NaCl от температуры в интервале от 298.15 К до 600 К. Температура плавления Na - $98^\circ C$, энтальпия плавления - 2.6 кДж/моль.

Использование термодинамических справочных данных.

9. При использовании справочника "Термические константы веществ" рассчитайте $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r G^\circ$ реакции $SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$ при 298.15 К. Рассчитайте эти величины при 600 К. Какие приближения для этого необходимо сделать?

10. При использовании справочника "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ реакции $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ при 700 К. Вначале используйте более привычное соотношение $\Delta_r G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Затем проведите расчет с использованием приведенной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ = \Delta H_0^\circ - T\Delta\Phi^\circ$. Сравните эти два способа.

11. При использовании справочных данных рассчитайте энергию связи C-C в молекуле этана. Считать, что средние энергии связи C-H в молекулах этана и метана равны.

ПРИМЕРЫ ВАРИАНТОВ ПЕРВОЙ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

ВАРИАНТ 1.

1. Рассчитайте ΔU , ΔS и ΔA для изотермического расширения двух молей газа Ван-дер-Ваальса, занимающего объем 2 л при давлении 10 атм до конечного объема 4 л. $a = 1.36 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$, $b = 0.032 \text{ л/моль}$.

2. Энтальпия некоторого тела описывается уравнением

$$H = a + b \exp\left(\frac{S - d + ep + fp^2}{b}\right) + gp$$

где a, b, d, e, f, g – константы. Какому уравнению состояния подчиняется это тело? Как теплоемкость C_p этого тела зависит от давления? от температуры?

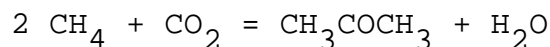
3. Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии для реакции $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ при 1000 К. Дано: $\Delta_f H_m^\circ(\text{CaO}, s, 1000 \text{ К}) = -608.2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g, 298 \text{ К}) = -393.5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_m^\circ(\text{CaCO}_3, s, 1000 \text{ К}) = -1182.5 \text{ кДж/моль}$, $C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) = 32.3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $C_{p,m}^\circ(\text{C}, s) = 18.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $\{H^\circ(1000 \text{ К}) - H^\circ(298 \text{ К})\}(\text{CO}_2) = 35.3 \text{ кДж/моль}$.

ВАРИАНТ 2.

1. Рассчитать ΔU , ΔS и ΔA для обратимого адиабатического расширения 3 л азота, взятых при 25°C и 1 атм до объема 6 л. Дано: $S_m^\circ(\text{N}_2, 298) = 191.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $C_{p,m}^\circ = \frac{7}{2} R$.

2. Показать, что $C_p = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$ и рассчитать, как изменится температура 1 моля жидкой серной кислоты при адиабатическом повышении давления на 1 атм (начальная температура 25°C), если плотность кислоты выражается уравнением $\rho(\text{г/см}^3) = 1.854 - 0.00098 t(^{\circ}\text{C})$, а зависимость теплоемкости от температуры $C_p(\text{кал/г}\cdot\text{К}) = 0.339 + 0.00038 t(^{\circ}\text{C})$.

3. Рассчитать $\Delta_r H_{598}$, $\Delta_r S_{598}$, $\Delta_r G_{598}$ (все исходные вещества и продукты находятся при давлении 3 атм) для реакции



Дано:	$\Delta_f H_{298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ Дж/моль·К
CH_4	-74.6	186.2	35.7
CO_2	-393.5	213.6	37.1
$\text{CH}_3\text{COSCH}_3$	-216.4	294.9	74.9
H_2O	-241.8	188.7	33.6

МОДУЛЬ 2. РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

8. Фазовые переходы чистых веществ

Литература: Эткинс – гл. 7.

Понятия: Фаза. Химический потенциал (μ). Правило фаз. Фазовая диаграмма. Тройная точка. Критическая точка.

Уравнения: Связь между мольной энергией Гиббса и химическим потенциалом для чистых веществ $\mu_i = G/n = G_m$.
Химический потенциал чистых веществ как функция температуры и давления $d\mu = S_m dT + V_m dp$.

Условия равновесия.

Уравнение Клаузиуса–Клапейрона
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} H}{T \Delta_{trs} V}$$

Проблемы: Нахождение условий равновесия в случае однокомпонентной системы.

1. Выведите условия равновесия для соединения А, которое может существовать в виде двух фаз А(1) и А(2). Рассмотрите случаи постоянства внешних переменных а) температуры и объема, б) энтропии и объема, с) энтропии и давления.

Расчеты по уравнению Клаузиуса–Клапейрона.

2. При каком давлении температура замерзания воды уменьшится на 1 градус? $\rho(\text{воды}) = 1 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{льда}) = 0,92 \text{ г/см}^3$, $\Delta H_{пл} = 333,5 \text{ Дж/г}$. (140 атм)

3. Какое давление насыщенного пара воды будет при 120°C и 80°C ? $\Delta H_{исп} = 45 \text{ кДж/моль}$. (2,1 и 0,44 атм)

4. При 400°C давление пара над жидким цинком составляет 10^{-4} атм. Определите нормальную температуру кипения цинка, если теплота испарения цинка составляет 428,2 кал/г. (1200 К)

5. Как изменится объем 1 г уксусной кислоты при плавлении ($16,6^\circ\text{C}$) если $dT/dp = 0,0242 \text{ К/атм}$, а удельная теплота плавления равна 46,4 кал/г. ($0,16 \text{ см}^3$)

6, Энтропия парообразования муравьиной кислоты в нормаль-

ной точке кипения, равной 100.7°C , равна 14.46 э.е. Оценить давление паров кислоты при 25°C . (0.16 атм)

7. Выведите уравнение $\ln p = -\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}/T + \Delta_{\text{vap}}S^{\circ}$ исходя из уравнения Клаузиуса-Клайперона для равновесия жидкость - пар

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

Построение фазовой диаграммы чистого вещества из экспериментальных данных.

8. Энтальпии сгорания $\Delta_c H_{298}^{\circ}$ алмаза и графита составляют -94.48 и -94.03 ккал/моль, а энтропии S_{298}° - 0.585 и 1.365 кал/моль·К. Плотность алмаза 3.515 , графита 2.265 г/см³. Что устойчивее при 298 К и 1 атм? При каком давлении (298 К) алмаз будет устойчивее, чем графит? В каком направлении будет действовать повышение температуры? Постройте линию равновесия алмаз - графит в интервале температур $298 - 1000$ К в приближении $C_p(\text{гр}) = C_p(\text{ал})$. $\{\Delta G^{\circ}(\text{ал.}-\text{гр.}) = -680$ кал/моль, >15000 атм}

9. Определите температуру и давление в тройной точке метана, а также теплоту плавления и изменение энтропии при плавлении в тройной точке. Дана зависимость насыщенного пара от температуры для твердого и жидкого метана в виде уравнений

$$\lg p (s) = 7.6954 - 532.2 / (t + 266)$$

$$\lg p (l) = 6.6120 - 390 / (t + 266)$$

p в мм.рт.ст., t в $^{\circ}\text{C}$. Постройте диаграмму состояния метана, $\rho(\text{CH}_4, l) = 1.1$ г/см³, $\rho(\text{CH}_4, s) = 1.5$ г/см³. (138 К, $2.3 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., $\Delta H_{\text{пл}} = 570$ Дж/моль, $\Delta S_{\text{пл}} = 4.1$ Дж/моль·К)

9. Влияние внешних полей и кривизны поверхности

Литература: Эткинс - гл. 7, Воронин - §11.

Понятия: Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода. Намагничивание тела. Идеальный парамагнетик. Сверхпроводящая фаза. Эффект Мейснера. Поверхностное натяжение. Кривизна поверхности. Капиллярные явления.

Уравнения: Работа намагничивания $w = \mu_0 \text{Hd}(MV)$.

Уравнение состояния идеального парамагнетика ($M=AH/T$) и сверхпроводящей фазы ($M=-H$).

Условия равновесия в магнитном поле.

Работа образования поверхности $W = \gamma d\sigma$.

Уравнение Лапласа $p_2 - p_1 = 2\gamma/r$.

Уравнение Кельвина $p_r = p_\infty \exp(-2\gamma V_{m,1}/RT)$.

Проблемы: Расчеты с учетом внешнего магнитного поля.

1. Как теплоемкость C_M зависит от намагниченности тела M для идеального парамагнетика и для сверхпроводящей фазы? Считать объем тела постоянным.

2. Как теплоемкость C_H зависит от напряженности магнитного поля H для идеального парамагнетика и для сверхпроводящей фазы? Считать объем тела постоянным.

3. Получите энтропию тела как функцию T и H для идеального парамагнетика и для сверхпроводящей фазы? Считать объем тела постоянным.

Расчеты с учетом кривизны поверхности.

4. Образец бензола массой 100 г диспергирован на капельки радиусом 10^{-3} мм. Поверхностное натяжение бензола равно $2.8 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Каково изменение энергии Гиббса? Каково минимальное количество работы необходимо для диспергирования? (9.5 Дж, 9.5 Дж)

5. Насколько изменилось давление пара бензола, когда он диспергирован до небольших капелек радиусом а) 10^{-2} мм, б) 10^{-4} мм при комнатной температуре. Поверхностное натяжение бензола равно $2.8 \cdot 10^{-2}$ Н/м. До какого размера капли необходимо диспергировать бензол, чтобы давление пара увеличилось в два раза? (1.0002, 1.020)

6. Поверхностное натяжение воды равно $7.28 \cdot 10^{-2}$ Н/м при 20°C и $5.89 \cdot 10^{-2}$ Н/м при 100°C . Плотности равны соответственно 0.998 и 0.958 г/см³. До какой высоты поднимется воды в трубке с внутренним радиусом а) 1 мм и б) 0.1 мм. (а - 1.49, 1.25 см, б - 14.9, 12.5 см)

10. Гетерогенные химические реакции с участием чистых веществ

Литература: Воронин – §20–22.

Понятия: Формульный вектор. Атомная матрица. Константа равновесия. Диаграмма стабильности фаз.

Уравнения: Правило Гиббса.

Условие равновесия в случае протекания гетерогенной химической реакции с участием чистых веществ.

Проблемы: Расчеты для случая протекания одной гетерогенной химической реакции с участием чистых веществ. Влияние температуры и давления на равновесный состав.

1. Оксид сурьмы Sb_2O_3 испаряется в виде молекул Sb_4O_6 . Давление Sb_4O_6 при $577^\circ C$ составляет 2 мм. рт. ст. Какое давление Sb_4O_6 будет при $677^\circ C$? Температура плавления Sb_2O_3 $655^\circ C$, энтальпия плавления 23 кДж/моль. Энтальпия сублимации Sb_2O_3 (тв) = 0.5 Sb_4O_6 (газ) 150 кДж/моль. Считать ΔC_p реакций сублимации и испарения равными нулю.

2. При какой температуре будут одновременно сосуществовать $FeCl_3(s)$, $FeCl_2(s)$ и Cl_2 , если внешнее давление составляет 10 мм. рт. ст. Считать $\Delta C_p = 0$. Что произойдет, если при этой температуре внешнее давление будет больше 10 мм. рт. ст.? меньше 10 мм. рт. ст.?

	$FeCl_3(s)$	Cl_2	$FeCl_2(s)$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ кДж/моль	-399.4		-342.
S_{298}° Дж/К·моль	145.	223.	118.

3. Для реакции разложения известняка давление диссоциации при $800^\circ C$ равно $0.26 \cdot 10^5$ Па, а при $1000^\circ C$ равно $4.8 \cdot 10^5$ Па. Найти средние значения ΔH° и ΔS° для этой реакции в данном интервале температур, а также давление диссоциации при температуре 1157 К. Что произойдет, если при таком внешнем давлении увеличить температуру выше 1157 К? уменьшить температуру ниже 1157 К? (165.6 кДж/моль, 143.1 Дж/моль·К, 1 атм)

4. При комнатной температуре серебро на воздухе окисляется. Однако при нагревании пленка оксида исчезает.

Оцените температуру, при которой оксид неустойчив. $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Ag}_2\text{O}) = -7$ ккал/моль, $\Delta_f S_{298}^{\circ}(\text{Ag}_2\text{O}) = -15.3$ кал/моль·К. ($T > 415$ К)

Выбор компонентов.

5. Определите число компонентов и выберите компоненты для системы, в которой могут присутствовать следующие составляющие CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

6. Сколько компонентов и каких именно необходимо для описания процесса испарения NH_4Cl ? Учтите, что при испарении NH_4Cl диссоциирует на NH_3 и HCl .

7. Сколько компонентов и каких именно необходимо для описания паров NaCl при высоких температурах? Учесть возможность появления следующих молекул и ионов: NaCl , Na_2Cl_2 , Na_3Cl_3 , Na^+ , Cl^- , NaCl_2^- , Na_2Cl^+ .

11. Растворы. Зависимость энергии Гиббса от состава раствора

Литература: Эткинс – гл. 8.

Понятия: Парциальные мольные величины $Y'_A = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B}$.

Мольная доля. Моляльность. Молярность.

Уравнения: Расчет термодинамической величины из парциальных мольных величин $Y = Y'_A n_A + Y'_B n_B$.

Нахождение парциальных мольных величин из мольной величины

$$Z_m = Z'_A + x_B \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_A} \right)_{T, P}$$

Уравнения Гиббса-Дюгема $-SdT + Vdp + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$.

Проблемы: Расчет мольной термодинамической величины и парциальных мольных величин для двухкомпонентной системы.

1. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе, содержащем мольную долю хлороформа, равную 0.4693, составляет 74.166 и 80.235 $\text{см}^3/\text{моль}$. Каков объем раствора массой 1 кг? Каков объем компонентов перед смешением? Мольные

объемы ацетона и хлороформа 73.993 и 80.665 см³/моль. (886.4 см³, 887.9 см³)

2. Объем водного раствора хлорида натрия при 25°C был измерен в шкале моляльностей m . Было найдено, что данные можно описать уравнением $V(\text{см}^3) = 1003 + 16.62 m + 1.77 m^{1.5} + 0.12 m^2$ { m – моль/кг}. V обозначает объем раствора, образоваанного из 1 кг воды. Найдите парциальные мольные объемы компонентов при $m = 0.1$ моль/кг. (NaCl – 17.48 см³/моль, вода – 18.05 см³/моль)

3. Парциальный мольный объем растворенного вещества в разбавленном растворе некоторого растворителя дается выражением $V'_2 = a + bm$, где m – моляльность растворенного вещества. Выразите парциальный мольный объем V'_1 . ($V'_1 = V_{1,m} - Mb m^2/2000$)

4. Коэффициент активности γ_2 , выраженный в мольных долях растворенного вещества, в некотором растворе равен $\gamma_2 = \exp(Ax_2^2)$, где A – константа при данной температуре. Выведите выражение для коэффициента активности γ_1 через A и x_2 . ($\ln \gamma_1 = 2A \{\ln(1-x_2) + x_2 + 0.5x_2^2\}$)

5. Для расплава Hg – K при 25°C коэффициент активности калия описывается эмпирическим уравнением

$$\ln \gamma_K = -31.89 x_K^2 + 63.78 x_K$$

x – мольная доля. Найти вид уравнения для концентрационной зависимости коэффициента активности Hg. ($\ln \gamma_{\text{Hg}} = -31.89 x_K^2$)

6. Показать, что если в бинарном растворе парциальный мольный объем одного компонента как функция концентрации имеет минимум, то парциальный мольный объем другого компонента имеет максимум.

12. Модели растворов

Литература: Эткинс – гл. 8, Дуров, Агеев – гл. 5.

Понятия: Идеальный раствор газов. Идеальный жидкий раствор. Неидеальные растворы. Регулярный раствор. Атермальный раствор. Активность. Коэффициент активности. Расслаивание. Идеальный разбавленный раствор. Стандартное состояние растворителя и растворенного вещества. Функции смешения.

Уравнения: Функции смешения идеального раствора.
Связь между энергией Гиббса смешения, энтальпией смешения и энтропией смешения.

Проблемы: Расчеты для идеального, регулярного и атермального растворов.

1. Пусть контейнер объемом 5 л разделен на два отделения равных размеров. В левом отделении находится азот при 1 атм и 25°C, а в правом водород при тех же температуре и давлении. Как изменится энтропия и энергия Гиббса системы при удалении перегородки? Как изменится энтропия и энергия Гиббса системы при удалении перегородки, если бы водород был заменен на азот? (1.18 Дж/К; -351 Дж)

2. В эксперименте, подобном описанному в задаче 1, азот был первоначально при 3 атм, а водород при 1 атм. Найдите изменение энтропии и энергии Гиббса в этом случае. Какое будет изменение энтропии и энергии Гиббса, если водород заменить на азот?

3. В какой пропорции необходимо смешать н-гексан и н-гептан а) по мольным долям, б) по массе, чтобы достичь наибольшего изменения энтропии. (100 частей н-гептана к 86 частям н-гексана по массе)

4. Чему равняются парциальные мольные энтальпии и энтропии компонентов для идеального и регулярного растворов? Убедитесь, что в обоих случаях выполняется соотношение $\mu_i = H_i' - TS_i'$.

5. Покажите, что если активность одного компонента двухкомпонентного раствора равна мольной доле во всем интервале концентраций, то активность второго компонента также равна мольной доле. Что можно сказать о поведении второго компонента (растворенного вещества), если известно только то, что активность растворителя равна мольной доле в интервале концентраций $1 < x_1 < 0.9$?

6. Пусть вам известно, что некоторый двухкомпонентный раствор ведет себя как идеальный $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$, где x_i - мольная доля. Получите выражения для химических потенциалов компонентов в шкале моляльностей. Будет ли выполняться следующее соотношение $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln m_i$?

7. Найдите температуру расслаивания двухкомпонентного раствора, для которого энергия Гиббса смешения имеет вид

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B + C x_A x_B$$

8. Регулярный раствор – это раствор, энергия Гиббса смешения которого задается следующим соотношением

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B + C x_A x_B$$

Определите $\Delta_{\text{mix}} S_m$ и $\Delta_{\text{mix}} H_m$ для этого раствора. Выведите выражение для химического потенциала μ_A в этом растворе. Получите выражение для коэффициента активности.

$$(\mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln x_A + C (1 - x_A)^2, \gamma_A = \exp\{C(1-x_A)^2/RT\})$$

13. Двухкомпонентные системы с растворами

Литература: Эткинс – гл. 8 и 10, Воронин – §14.

Понятия: Осмотическое давление. Криоскопия. Эбулиоскопия.

Уравнения: Условия равновесия. Повышение температуры кипения. Понижение температуры замерзания. Осмотическое давление. Правило рычага. Закон Рауля. Закон Генри. Законы Гиббса – Коновалова.

Проблемы: Диаграммы состояния двухкомпонентной системы с растворами. Применение правила фаз.

1. Нарисуйте следующие диаграммы для двухкомпонентных систем при постоянном внешнем давлении.

- а) без растворов в конденсированной фазе
 - систему с простой эвтектикой
 - систему с образованием одного химического соединения
 - систему с инконгруэнтно плавающим химическим соединением
- б) с образованием твердых растворов с ограниченной растворимостью
 - систему с простой эвтектикой
 - систему с образованием одного химического соединения
- с) жидкость – пар

Выберите произвольную точку на фазовой диаграмме.

– Чему она соответствует? Каков ее фазовый состав? Каков

состав фаз?

- Сколькими степенями свободы она обладает? Какие это степени свободы?

- Запишите условия равновесия для этой точки через химические потенциалы компонентов.

2. При 90°C давление пара толуола 400 мм.рт.ст., а о-ксилола 150 мм.рт.ст. Каков состав жидкой смеси и равновесного с ней пара, если при 90°C жидкая смесь кипит при 0.5 атм. Считать газовый и жидкий растворы идеальными. (молярная доля толуола в жидкости - 0.92, в паре - 0.968)

3. Считая, что воздух содержит 79% N_2 и 21% O_2 , найдите состав воздуха, растворенного в воде при 0°C . Растворимость O_2 равна $2.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а N_2 - $1.05 \cdot 10^{-3}$ моль/л при давлении каждого из газов над раствором 1 атм. (O_2 - 31.5%)

Коллигативные свойства.

4. Какова точка замерзания стакана воды (250 мл), подслащенного пятью кусочками сахара (7.5 г сахарозы)? $\Delta n_{\text{пл}} = 6$ кДж/моль.

5. Для определения относительной молекулярной массы вещества можно измерить понижение давления пара. Давление пара 500 г бензола при 60.6°C равно 400 мм.рт.ст., но оно упало до 386 мм.рт.ст., когда в бензоле растворили 19 г нелетучего органического вещества. Какова относительная молекулярная масса этого вещества?

6. С целью определения средней относительной молекулярной массы полимера измерено осмотическое давление растворов полистирола в толуоле. Давление выражалось через высоту растворителя h , плотность которого была 1.004 г/мл. При 25°C были получены следующие результаты

c , г/мл	2.042	6.613	9.521	12.602
h , см толуола	0.592	1.910	2.750	3.600

Какова средняя относительная масса полимера?

7. При 315 К давление насыщенного пара над этилацетатом и циклогексаном одинаково. Равное количество молей некоторого вещества растворено в одинаковых по массе количествах этилаце-

тата и циклогексана. Будут ли отличаться друг от друга величины понижения давления насыщенного пара над этими растворами?

8. При 20°C получены следующие результаты по определению осмотического давления водных растворов некоторого фермента

c , мг/см ³	3.221	4.618	5.112	6.722
h , см воды	5.746	8.238	9.119	11.990

Определите относительную молекулярную массу этого фермента.

Определение активностей из экспериментальных данных.

9. В приведенной ниже таблице дано давление паров раствора йодистого этила (I) и этилацетата (A) при 50°C. Найдите активности обоих компонентов на основе закона Рауля и закона Генри.

x_I	0	0.0579	0.1095	0.1918	0.2353	0.3718
p_I мм. рт. ст.	0	28.0	57.7	87.7	105.4	155.4
p_A мм. рт. ст.	280.4	266.1	252.3	231.4	220.8	187.9

x_I	0.5478	0.6394	0.8253	0.9093	1.0000
p_I мм. рт. ст.	213.3	239.1	296.9	322.5	353.4
p_A мм. рт. ст.	144.2	122.9	66.6	38.2	0

14. Гомогенные химические реакции

Литература: Эткинс – гл. 9.

Понятия: Химическое сродство. Термодинамическая константа равновесия. Константа равновесия, выраженная через парциальные давления. Константа равновесия, выраженная через концентрации. Константа равновесия, выраженная через мольные доли.

Уравнения: Связь константы равновесия с изменением стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ$.

Зависимость константы равновесия от температуры

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Проблемы: Связь констант равновесия с термодинамическими величинами.

1. Рассчитать константу равновесия реакции $3 \text{H}_2 + 6 \text{C}(\text{гр}) = \text{C}_6\text{H}_6$ (газ) при температуре 400 К ($p = 1 \text{ атм}$). ($6.2 \cdot 10^{-20}$)

	$\Delta_f \text{H}_{298}^\circ$ (кДж/моль)	S_{298}°	C_p° (Дж/моль·К)
C_6H_6	82.93	269.2	$22.14 + 1.4 \cdot 10^{-3}T - 2.69 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
H_2	0	130.6	$30.56 - 2.8 \cdot 10^{-3}T - 0.32 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
$\text{C}(\text{гр})$	0	5.74	$7.37 + 8.2 \cdot 10^{-3}T - 6.6 \cdot 10^{-5}T^{-2}$

2. Константа равновесия реакции $2 \text{N}_2\text{O} = 2 \text{NO} + \text{N}_2$ при 200 К составляет $3.245 \cdot 10^3$. $\Delta_f \text{H}_{298}^\circ(\text{NO}) = 90.3 \text{ кДж/моль}$. Значения S_{298}° и C_p° для N_2O , NO и N_2 составляют соответственно 220, 211, 200 и 39, 30, 29 Дж/моль·К. Вычислить $\Delta_f \text{H}_{298}^\circ(\text{N}_2\text{O})$. (78.7 кДж/моль)

3. При 550°C и постоянном общем давлении 1 атм из 1 моля CO и 1 моля Cl_2 первоначальной смеси образуется 0.2 моля фосгена. Определить K_p и K_c для этой реакции. (2.67 и 180)

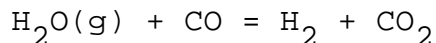
4. При диссоциации $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв})$ равновесное давление паров при 427°C составляет 4560 мм рт ст, а при 459°C – 8360 мм рт ст. Найти средние значения $\Delta_r \text{H}^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$. (161.3 кДж/моль, 248.7)

5. Для реакции $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ рассчитать K_c при 230°C .
Справочные данные

	NH_3	H_2	N_2
$\Delta_f \text{H}_{298}^\circ$ кДж/моль	-45.9	0	0
S_T° Дж/моль·К	$-10.1 + 35.6 \ln T$	$-33.5 + 28.8 \ln T$	$25.7 + 29.1 \ln T$

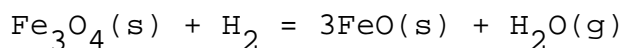
Считать ΔC_p постоянной.

6. Температурная зависимость константы равновесия реакции

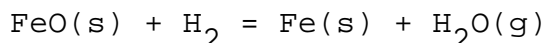


описывается уравнением $\lg K^\circ = 2156/T - 2.2$, а энтальпия сгорания $\Delta_c \text{H}^\circ(\text{CO}) = -283.0 \text{ кДж/моль}$. Рассчитать энтальпию образования $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. (-241.8 кДж/моль)

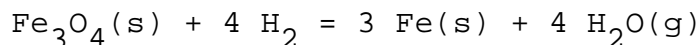
7. Зависимость константы равновесия реакции



от температуры описывается уравнением $\lg K^\circ = -3378/T + 3.648$, а для реакции

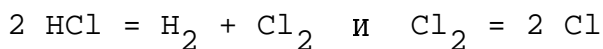


$\lg K^\circ = -748/T + 0.573$. Вычислить энтальпию реакции



при 800°C . (107.4 кДж/моль)

8. При разложении HCl в системе в постоянном объеме при 400 К протекают две реакции



Равновесная концентрация $[\text{H}_2]$ равна 0.1 моль/л, а $[\text{Cl}_2] = 0.05$ моль/л. Рассчитать константу равновесия для диссоциации Cl_2 . ($3.3 \cdot 10^{-2}$)

Расчет равновесного состава при протекании гомогенных химических реакций. Зависимость степени протекания реакции от температуры и давления.

9. Рассчитать степень диссоциации N_2O_4 при 25°C и давлении 10^5 Па. Исходные данные

	N_2O_4	NO_2
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль)	9.16	33.2
S_{298}° (Дж/моль·К)	304.3	240.5

Как зависит степень диссоциации от температуры и давления? Какое количество тепла необходимо отвести (подвести) от сосуда объемом 1 л, находящемуся при 25°C , для того, чтобы установление равновесия исходя из чистого N_2O_4 прошло при постоянной температуре? (20%)

10. Рассчитать степень диссоциации 2 г SO_2Cl_2 на SO_2 и Cl_2 при 120°C , помещенных в объем 0.5 л. Энтальпии образования SO_2Cl_2 и SO_2 при 298 К составляют -355 и -296.8 кДж/моль. $K_p(298 \text{ К}) = 1.6 \cdot 10^{-4}$. Считать ΔC_p равным нулю.

11. При пиролизе пропана протекают две реакции

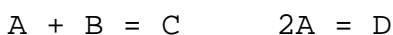
$$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \quad \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$$

Вычислить состав равновесной смеси при 1000 К и давлении 2 атм на основании следующих данных:

	C_3H_8	C_3H_6	C_2H_4	CH_4	H_2
Φ' (Дж/моль·К)	310.0	300.0	240.0	199.0	137
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль)	-82.0	35.0	61.0	-67.0	

12. При 542 К и 1 атм определить степень превращения и K_c для реакции $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$, если 1 л равновесной смеси имеет массу 1.2375 г. Как изменится степень превращения, если объем сосуда увеличить в 10 раз? ($\alpha = 0.8$, $K_c = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\alpha = 0.97$)

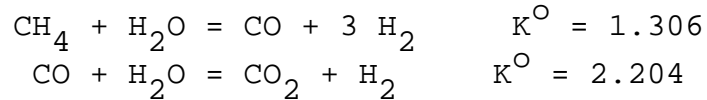
13. Составить уравнения для расчета равновесного состава, если одновременно протекают реакции



При температуре 800 К значения $\Delta_r G^\circ$ первой и второй реакций

составляют соответственно -14.7 и -8.2 кДж/моль. Исходная смесь содержит 3 моля вещества А и 1 моль вещества В. А, В, С, D – идеальные газы, общее давление 10 мм.рт.ст.

14. Составить систему уравнений, описывающую равновесный состав газовой смеси (при 900 К и 1 атм), образующейся в результате конверсии метана водяным паром. Исходные концентрации воды и метана относятся как 4:1.



15. Идеальные ассоциированные растворы

Литература: Воронин – §16.

Понятия: Идеальный ассоциированный раствор.

Уравнения: Теорема о равенстве активности независимых компонентов их "истинным" концентрациям.

Проблемы: Расчет фугитивности газа по модели идеального ассоциированного газа.

1. Идеальный газ A_2 подвергается частичной диссоциации на идеальный газ А: $A_2 = 2A$. Константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления, равна K_p .

– Покажите, что степень диссоциации $\alpha = (1 + 4p/K_p)^{-1/2}$, где p – общее давление.

– Напишите кажущееся уравнение состояния этой смеси газов, включающее p , V_m , T , K и R , приняв, что (1) ее молекулярная масса равна A_2 ; (2) ее молекулярная масса равна А.

– Химик, не знакомый с явлением диссоциации, пытается определить летучесть этого газа путем расчета на основе наблюдаемых данных p - V - T . Покажите, что он будет иметь успех, если примет предположение (2), а не (1). Выведите приближенное уравнение для f , действительное при $p \ll K_p$, основываясь на предположении 2.

Расчет активности по модели идеального ассоциированного раствора.

2. Растворы веществ А и В идеальные; их пары являются идеальными газами. В растворе В находится в виде димера B_2 , но в парах существует в виде мономера В. Давление пара растворов исследовалось химиком, который не был знаком с димеризацией и предположил, что явные отклонения давления пара от закона Рауля связаны с обычной неидеальностью.

- Выразите давления паров p'_A и p'_B веществ А и В без учета димеризации через n_A , n_B , p_A^o , p_B^o , где n_B - число молей В (а не B_2), находящихся в растворе.

- Выразите фактические давления паров p_A и p_B веществ А и В через те же самые переменные. Учтите, что испарение В влечет за собой химическую реакцию.

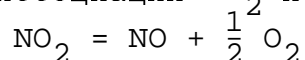
- Найдите активности компонентов, которые химик определил на основе своих измерений и предположений. Он принял чистое вещество за стандартное состояние каждого компонента.

ПРИМЕРЫ ВАРИАНТОВ ВТОРОЙ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

ВАРИАНТ 1.

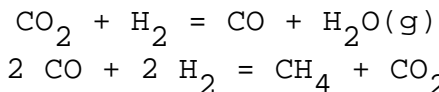
1. Зависимость давления насыщенного пара ацетона в атмосферах выражается уравнением $\lg p = 5.16 - 1700/T$. Определить нормальную точку кипения, ΔH , ΔS и ΔF для процесса испарения при температуре кипения.

2. Определить степень диссоциации NO_2 по реакции



и константы диссоциации K_c и K_p . Известно, что 1 л равновесной смеси, полученной при диссоциации NO_2 при $390^\circ C$ находится под давлением 1 атм и имеет массу 0.72 г. Как изменится степень диссоциации, если объем сосуда увеличить?

3. Рассчитать константы равновесия при 1000 К реакций



из выбранных вами справочных данных. Составить систему

уравнений, описывающую равновесный состав газовой смеси при 1000 К и общем давлении 1.2 атм, если состав исходной смеси (в мольных процентах) CH_4 - 6%, H_2 - 14%, CO - 20%, CO_2 - 19%, H_2O - 2%, N_2 - 39%.

ВАРИАНТ 2.

1. Найдите изменение энтропии при плавлении цинка, а также $C_p(\text{Zn, ж})$, если давление насыщенного пара над твердым и жидким цинком описывается уравнениями

$$\lg p(\text{тв}) = 9.418 - 6883/T - 0.005 \lg T - 3.3 \cdot 10^{-4} T$$

$$\lg p(\text{ж}) = 12.0 - 6670/T - 1.125 \lg T$$

(p в мм.рт.ст., T в К). Для твердого цинка $C_p = 5.35 + 2.4 \cdot 10^{-3} T$ в кал/моль·К, $T_{\text{пл}} = 692$ К. Задачу решить в приближении $(\partial \Delta V / \partial T)_p = 0$.

2. При 450°C давление кислорода над смесью Ni и NiO равно $5.181 \cdot 10^{-26}$ мм.рт.ст. Пойдет ли разложение оксида никеля на воздухе? Чему равно ΔG° для реакции $2 \text{NiO} = 2 \text{Ni} + \text{O}_2$ и K° для реакции $\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NiO}$?

3. Константа равновесия K° для реакции $\text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5(\text{г})$ равна 1. Определить мольную долю PCl_5 при общем давлении 2 атм, если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении. Как изменится выход продукта, если в равновесную систему добавить инертный газ (например азот), при постоянном объеме или сохраняя общее давление? Ответ обосновать.