

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук
Химическое отделение
Кафедра физической химии

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
МОДУЛЬНАЯ ПРОГРАММА ЛЕКЦИОННОГО КУРСА,
СЕМИНАРОВ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ
СТУДЕНТОВ

Методическое пособие

Новосибирск
2009

Методическое пособие, предназначенное для студентов III курса ФЕН специальности «Химия», содержит программу курса лекций в 5-м семестре, структуру курса и правила ИКИ. Кроме того, приведен набор задач для самостоятельной работы студентов (домашних заданий) и даны примеры вариантов промежуточных и экзаменационных контрольных работ за прошлые годы.

Составитель
д-р хим. наук, доц. А. А. Хасин

© Новосибирский государственный
университет, 2009

Оглавление

Программа курса лекций «Химическая термодинамика».....	4
Список основной и дополнительной литературы.....	7
Структура курса. Правила ИКИ.....	8
Домашние задания.....	10
Примеры промежуточных контрольных работ.....	12
Пример экзаменационной контрольной работы.....	18

Программа курса лекций «Химическая термодинамика»

I. Основные понятия химической термодинамики

1. Первое начало термодинамики, термохимия.

Изолированные, открытые и закрытые системы, классический и статистический подходы к описанию термодинамических систем. Интенсивные и экстенсивные параметры состояния системы. Теплота. Работа. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики. Уравнения состояния. Функции состояния. Закон Гесса. Стандартные состояния.

2. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики.

Состояние системы и микросостояния системы, степень вырождения, допустимые микросостояния. Эргодическая гипотеза. Энтропия. Температура. Связь внутренней энергии, энтропии и температуры. Теплоемкость. Свойства энтропии. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Третье начало термодинамики.

3. Термодинамические потенциалы.

Характеристические функции. Термодинамические потенциалы – внутренняя энергия, энтальпия, потенциал Гельмгольца, потенциал Гиббса. Фундаментальные уравнения и термодинамические соотношения между термодинамическими величинами. Уравнения Максвелла. Уравнение Гиббса – Гельмгольца. *(Необходимый математический аппарат – Якобиан. Алгебраические соотношения для детерминантов матриц Якоби второго ранга.)*

II. Химическое равновесие в гомогенных системах.

1. Химический потенциал.

Химическое равновесие. Химический потенциал. Зависимость химических потенциалов от давления и температуры для идеальных: газа, растворенного вещества, твердого тела.

2. Химическое равновесие в идеальных газах.

Полезная работа химической реакции. Направление самопроизвольного химического процесса в изолированной и закрытой системах. Условия равновесия закрытой химической системы. Расчет величины химического потенциала. Химическое сродство реакции. Закон действующих масс. Константа равновесия. Уравнение изотермы, изобары и изохоры химической реакции (зависимость констант равновесия от давления и температуры). Направление протекания химических процессов при выводе системы из термодинамического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Теплоемкость реагирующей смеси. Равновесие в системах с большим числом линейно-независимых реакций. Определение числа линейно-независимых реакций.

3. Химическое равновесие в неидеальных системах.

Летучесть (фугитивность). Химический потенциал неидеального газа. Уравнения состояния реальных газов – уравнение Ван-дер-Ваальса, Соаве – Редлиха – Квонга. Химическое равновесие в реальных газах. Активность. Коэффициент активности.

III. Химическое равновесие в гетерогенных системах

1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Фазовые переходы I и II рода. Соотношение Клапейрона – Клаузиуса. Равновесие «пар – жидкость» и «пар – твердая фаза». Равновесие «твердая фаза – твердая фаза». Равновесие «расплав – твердое тело». Критическое состояние вещества. Примеры фазовых равновесий (диаграмм) в однокомпонентных системах. Правила Трутона.

2. Фазовые равновесия в двух- и многокомпонентных системах.

Парциальные молярные величины. (*Однородные функции первого порядка, теорема Эйлера.*) Условия равновесия в многофазных многокомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Уравнение Гиббса – Дюгема. Функции смешения идеальных и неидеальных смесей: объем, энтропия, энтальпия, потенциал Гиббса смешения. Избыточные функции смешения. Критерий Редлиха – Кистера

3. Равновесия «жидкость – пар» «жидкость – жидкость» и «жидкость – твердое тело» в двух- и многокомпонентных системах.

Классификация растворов: совершенные (идеальные), предельно-разбавленные, регулярные, атермальные. Законы Рауля и Генри. Законы Коновалова. Основные типы диаграмм равновесия «жидкость – пар». Химический потенциал компонента в растворе, различные типы используемых стандартных состояний. Предельно разбавленные растворы. Равновесия «пар – жидкость» в системе двух несмешивающихся жидкостей или жидкостей с ограниченной растворимостью. Расслоение регулярного раствора. Равновесия в растворах нелетучих веществ в летучих растворителях (бинарный раствор – чистый компонент). Основные типы диаграмм равновесия двухкомпонентных систем «жидкость – твердое тело». Уравнение Шрёдера. Литостатическое давление, сила кристаллизации. Коллигативные свойства: эбуллиоскопия, криоскопия, осмос. Осмос. Равновесия в системах с клатратами (на примере газовых

гидратов). Некоторые представления о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах.

IV. Химическое равновесие в системах, содержащих растворы электролитов

1. Элементы теории растворов электролитов и электрохимии. I

Сольватация. Электролитическая диссоциация. Элементы теории Дебая – Хюккеля. Коэффициенты активности ионов, ионная сила раствора. Термодинамика окислительно-восстановительных превращений в растворах. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Типы электродов. Топливные элементы.

V. Термодинамика дисперсных систем и поверхностных явлений

1. Дисперсные системы и поверхностные явления.

Типы дисперсных систем. Поверхностное натяжение. Давление Лапласа. Капиллярное впитывание. Термодинамика систем с поверхностью раздела. Термодинамическая устойчивость дисперсных систем. Леофильность. Критерий Шукина – Ребиндера. Влияние диспергирования вещества на фазовые равновесия и растворимость вещества. Капиллярная конденсация. Уравнение Кельвина (Томсона). Закон Гиббса – Оствальда – Фрейндлиха.

2. Адсорбция.

Адсорбция. Модель однородной адсорбции. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Модели неоднородной монослойной адсорбции - изотермы адсорбции Темкина, Фрейндлиха. Изотерма адсорбции БЭТ. Взаимосвязь адсорбции и поверхностного натяжения. Изотерма адсорбции Гиббса. Явление поверхностной сегрегации примеси (раствора). Анализ степени поверхностной сегрегации по Соморджаю.

VI. Использование статистических методов для описания химического равновесия в идеальных системах

1. Статистическое описание идеальных газопазных систем.

Статсумма. Поступательная статсумма. Вращательная статсумма. Внутреннее вращение. Колебательная статсумма. Энергия Гельмгольца. Энтропия. Внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса. Теплоемкость.

2. Определения равновесного состава газопазных систем в подходе статистической термодинамики.

Химический потенциал. Константа равновесия K_N . Выражения для константы равновесия K_p . Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации.

Список основной и дополнительной литературы.

Основная литература:

Бажин Н. Б., Иванченко В. А., Пармон В. Н. Термодинамика для химиков. 2-е изд., М.: Колосс, 2004.

Пармон В. Н. Лекции по химической термодинамике. Новосибирск: НГУ, 2004.

Музыкантов В. С., Бажин Н. М., Пармон В. Н., Булгаков Н. Н., Иванченко В. А. Задачи по химической термодинамике. М.: Химия, 2001.

Задачи по химической термодинамике (под ред. В. Н. Пармона), Новосибирск: НГУ, 2003.

Задачи по химической термодинамике (под ред. А. А. Хасина), Новосибирск: НГУ, 2009.

Бажин Н. Б., Иванченко В. А., Пармон В. Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000.

Бажин Н. Б., Иванченко В. А., Пармон В. Н. Термодинамика для химиков. Новосибирск: НГУ, 1999. Ч. 1-2.

Дополнительная литература

Бажин Н. Б. Краткий курс химической термодинамики. Новосибирск: НГУ, 1991. Ч. 1-2.

Голиков Г. А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988.

Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.

Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.

Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.

Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.

Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.

Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.

Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1973.

Мюнстер Ф. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.

Пармон В. Н., Иванченко В. А. Введение в курс физической химии для специализации «геохимия». Новосибирск: НГУ, 1996.

Полторацк О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.

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

Смирнова Н. А. Методы статической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.

Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1999.

Шляпникох В. Я., Замаараев К. И., Пурмаль А. П. Химическая термодинамика. М.: МФТИ, 1975.

Структура курса. Правила ИКИ

Курс изучается в течение одного семестра (осенний семестр 3-го курса).
Ниже в таблице приведен тематический план.

Тематический план курса (распределение часов)

Наименование разделов и тем	Количество часов				
	Лекции	Семина.	Лабор. работа	Самост. работа	Всего часов
I. Основные понятия химической термодинамики	6	6	–	30	12
II. Химическое равновесие в гомогенных системах	6	6	20	30	42
Сдача ДЗ № 1, Коллоквиум № 1, Контрольная работа № 1					
III. Химическое равновесие в гетерогенных системах	10	10	24	40	48
Сдача ДЗ № 2, Коллоквиум № 2, Контрольная работа № 2					
IV Химическое равновесие в системах, содержащих растворы электролитов.	4	4	12	15	20
V. Термодинамика дисперсных систем и поверхностных явлений.	4	4	12	20	20
VI. Использование статистических методов для описания хим. равновесия в идеальных системах	4	4	-	15	8
Сдача ДЗ № 3, Коллоквиум № 3, Контрольная работа № 3					
Итого по курсу	34	34	68		136

По окончании курса, в зимнюю сессию, студенты аттестуются на основании результата письменного экзамена. Параллельно действует система «индивидуального кумулятивного индекса» (ИКИ), позволяющая получить оценку без экзамена (автоматически). Все контрольные точки (коллоквиумы, контрольные работы) являются обязательными. Форму проведения коллоквиума определяет преподаватель, ведущий семинарские занятия. Результаты прохождения контрольных точек в течение семестра передаются в деканат.

Итоговую оценку за семестр студент получает исходя из суммы баллов, набранных в результате работы в семестре, и баллов, полученных на письменном экзамене. До экзамена можно набрать максимум 1700 баллов. За экзаменационную работу можно получить максимум 400 баллов. Таким образом, максимально возможная сумма составляет 2100 баллов.

Для получения оценки, не сдавая экзамен («автомат»), студенту необходимо набрать до начала сессии не менее 1500 баллов для оценки «отлично» или не менее 1200 баллов для оценки «хорошо».

Для получения итоговой оценки за семестр необходимо набрать в сумме за работу в семестре и на экзамене не менее 1000 баллов (оценка «удовлетворительно»), 1200 баллов (оценка «хорошо») или 1500 баллов (оценка «отлично») и одновременно написать экзаменационную работу на не менее, чем 200 баллов (оценка «удовлетворительно»), 280 баллов (оценка «хорошо») или 360 баллов (оценка «отлично»). В случае, если студент имел право получить автоматически оценку «хорошо» по результатам работы в семестре и неудачно написал экзаменационную работу, он сохраняет право на получение оценки «хорошо».

Перезаэкзаменовка проводится в форме письменного экзамена. Правила ИКИ на перезаэкзаменовке не действуют и баллы не суммируются. К перезаэкзаменовке с оценки «удовлетворительно» и выше студенты допускаются только с разрешения деканата.

Оценки в баллах для системы индивидуального кумулятивного индекса (ИКИ)

Выполнение домашних заданий:	50 (I),	50 (II),	50 (III)
Коллоквиумы:	100 (I),	100 (II),	50 (III)
Контрольные работы:	400 (I),	500 (II),	400 (III)
Экзаменационная работа		400	

Домашние задания

Ниже приведены два варианта Домашних заданий. Вариант, выполняемый студентами, определяет преподаватель, ведущий семинары. Номера задач приведены по задачнику Музыкантов В. С. Бажин Н. М., Пармон В. Н., Булгаков Н. Н., Иванченко В. А. Задачи по химической термодинамике. М.: Химия, 2001.

Вариант 1

Задание 1

1–7, 1–15, 1–16 (а,б), 1–26, 1–30, 1–31, 1–43, 1–44,
2–3, 2–5, 2–12, 2–39, 3–8, 3–17,
4–4, 4–22, 4–57, 4–78, 5–5, 5–7, 6–24.

Для диссоциации N_2O_4 с образованием NO_2 при 298 К $K_p = 0,141$. Рассчитать равновесный состав в системе при общем давлении 1 бар: а) при наличии только N_2O_4 в начальном состоянии; б) добавлении в систему 0,6 бар аргона (система расширяется по мере добавления Ar при постоянном общем давлении 1 бар); в) общем давлении 0,1 бар при наличии только N_2O_4 в начальном состоянии.

Задание 2

8–2, 8–11, 8–13,
9–3, 9–6, 9–13, 9–17, 9–20, 9–25, 9–27,
10–4, 10–11, 10–20, 10–27,
11–2, 11–10, 11–17, 11–22, 11–49, 11–51.

Превращение кристаллической модификации углекислого кальция «арагонит» в модификацию «кальцит» при 25 °С сопровождается уменьшением изобарно–изотермического потенциала на 190 кал/моль. При каком давлении при этой же температуре обе формы $CaCO_3$ могут сосуществовать? Известно, что плотность арагонита 2,93, а кальцита – 2,71 г/см³.

Задание 3

7–41, 7–54, 7–56 (O_2 , CO_2 , NH_3 , C_2H_4 , C_3H_8 , $Al_{кр}$), 7–58,
12–5, 12–10, 12–18, 12–24, 12–28, 12–31,
13–4, 13–9, 13–12, 13–24, 14–7, 14–9, 15–9.

Рассчитать предельные значения C_p (низкие, промежуточные и очень высокие температуры) для H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 .

Основное состояние атома кислорода расщепляется на три мультиплета с энергиями 0, 158, 227 см⁻¹. Найти вклад в C_p атома кислорода электронной составляющей при $T = 1500$ К.

Вариант 2.

Задание 1

1-3, 1-6, 1-17, 1-19, 1-23, 1-24, 1-43,
2-1, 2-2, 2-7, 2-29, 2-40,
3-2, 3-5, 3-6, 3-14,
4-5, 4-11, 4-15, 4-37,
5-4, 5-5, 6-24, 6-26

Задание 2

8-6, 8-10, 8-14,
9-4, 9-7, 9-13, 9-19, 9-20, 9-27, 9-29,
10-5, 10-13, 10-14, 10-18, 10-27,
11-3, 11-7, 11-11, 11-24, 11-30, 11-61

Задание 3

12-9, 12-12, 12-16, 12-23, 12-26, 12-29,
13-5, 13-14, 13-17, 13-24, 13-25,
14-6, 14-7, 14-9,
15-9, 15-12,
7-36, 7-37, 7-39, 7-47, 7-60.

Примеры промежуточных контрольных работ

Контрольная работа 1 (2008/2009 уч. г.)

Задача 1 (80 баллов)

Студент–химик поет песню, вдохнув вместо воздуха He. Используя таблицу, найдите, какая нота звучит вместо ноты «до». Известно, что скорость звука в газе определяется соотношением

$$v = \sqrt{\frac{V}{\alpha \cdot M}}, \text{ где } \alpha = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S,$$

V – мольный объем газа, M – молярная масса газа. C_p воздуха и He равны 29,15 и 20,78 Дж/(моль·К) соответственно. Газы считать идеальными.

Нота	Частота, Гц	Нота	Частота, Гц
До	261.63	До	523.26
До#	277.18	До#	554.36
Ре	293.67	Ре	587.34
Ре#	311.13	Ре#	622.26
Ми	329.63	Ми	659.26
Фа	349.22	Фа	698.44
Фа#	369.99	Фа#	739.98
Соль	391.99	Соль	783.98
Соль#	415.3	Соль#	830.6
Ля	440	Ля	880
Ля#	466.16	Ля#	932.32
Си	493.88	Си	987.76

Задача 2 (80 баллов)

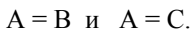
Найти абсолютную стандартную энтропию твердого аммиака при $T = 15$ К, если известно, что при этой температуре $c_p = 0.84$ Дж/(моль·К), а в диапазоне температур 0–25 К теплоемкость описывается формулой Дебая: $c_p = a \cdot T^3$.

Задача 3 (80 баллов)

Константа реакции паровой конверсии CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) при 673,3 К составляет 12,24, а при 652,2 К – 15,28. Оцените, при какой температуре должна подаваться в адиабатический аппарат смесь состава 12 % CO, 5% CO₂, 38 % H₂, 45 % H₂O, чтобы равновесное содержание CO в газе на выходе из реактора составляло менее 2 %. При оценке можно пренебречь изменением теплоемкости смеси в ходе реакции, $\Delta_r c_p = 0$ и полагать c_p реакционной смеси равной 33 Дж/(моль·К).

Задача 4 (80 баллов)

Углеродород А участвует в двух реакциях, приводящих к получению изомеров В и С:



Значения стандартных энтальпий, энтропий и потенциалов Гиббса образования указанных веществ при 1000 К приведены в таблице

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	S_f^0 , Дж/моль·К	$\Delta_f G^0$, кДж/моль
А (Перилен)	253,2	987,9	-734,7
В (Бензопирен – е)	253,2	993,7	-740,5
С (Бензопирен – а)	262,4	999,4	-737,0

Определите равновесный состав при 1000 К. Какой из изомеров будет преобладать при последующем повышении температуры?

Задача 5 (80 баллов)

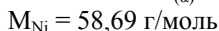
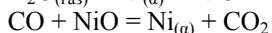
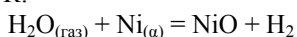
Оцените коэффициент летучести для метанола при $P = 30$ атм, $T = 500$ К.

$P = RT/(V-b) - a/V^2$, где $a = 0,965 \text{ м}^6 \text{ Па/моль}^2$; $b = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Молярный объем газа при указанных условиях составляет 1,2 л.

Задача 6 (дополнительная, 100 баллов, но при условии, что в сумме не более 400 баллов)

Раздельное окисление СО водяным паром проводят следующим образом. В сосуд, содержащий 2 моля H_2O при 1 атм, помещают порошок металлического никеля массой 0.01 г, дожидаются окончания всех химических превращений. Затем порошок извлекают из 1-го сосуда и помещают во второй сосуд, содержащий 1 моль СО при 1 атм, и также дожидаются окончания всех химических превращений. После чего процедуру повторяют, т. е. порошок периодически приводят в контакт с реагентами в первом и во втором сосудах, где поддерживают постоянную температуру 600 К. Найти состав смесей в обоих сосудах после 50 повторных циклов. Известны константы равновесия реакций при $T = 600$ К:



$$K_{p1} (600 \text{ К}) = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{p2} (600 \text{ К}) = 1,5 \cdot 10^4$$

Контрольная работа 2 (2008/2009 уч. г.)

Задача 1 (100 баллов)

Зависимости давления насыщенного пара для твердой и жидкой муравьиной кислоты (в мм рт. ст.) от температуры выражаются уравнениями: $\lg P_{тв} = 12.486 - \frac{3160}{T}$, $\lg P_{жс} = 7.484 - \frac{1860}{T}$.

Рассчитать теплоты испарения, сублимации и плавления.

Рассчитать энтропии испарения и сублимации в нормальных точках испарения и сублимации. Рассчитать координаты тройной точки

Задача 2 (100 баллов)

Известно, что парциальный мольный объем K_2SO_4 в водном растворе при 25 °С описывается уравнением

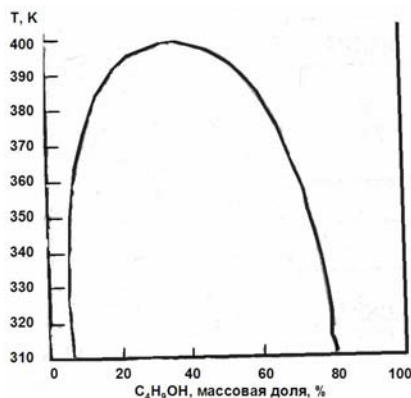
$$\bar{V}_2(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 32.28 + 18.216 \cdot m^{1/2},$$

где m – моляльность исследуемого раствора. Мольный объем чистой воды при 25 °С примите равным $18,079 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите объем раствора, приготовленного из 1 моля сульфата калия и 1000 граммов воды.

Задача 3 (100 баллов)

На основании фазовой диаграммы «жидкость – пар» для системы $H_2O - C_4H_9OH$ оцените коэффициенты активности воды в сосуществующих фазах при 350 К. Каким будет давление пара воды над системой, содержащей 3 моля H_2O и 2 моля C_4H_9OH ?

$$\Delta H_{испH_2O}^0 = 44,02 \text{ кДж / моль}.$$



Задача 4 (100 баллов)

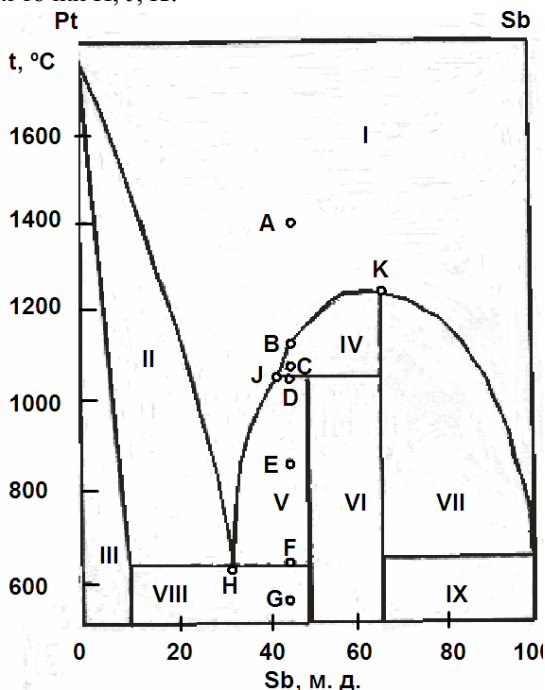
В индивидуальном состоянии жидкости А и В имеют одинаковые температуры кипения и энтальпии испарения, равные 123,0 °С и 16,62 кДж/моль соответственно. Жидкости не смешиваются при любом их соотношении. Приготовлена двухфазная смесь с использованием 1 моля жидкости А и 4 молей жидкости В. При какой температуре закипит смесь? Каким будет состав дистиллята?

Задача 5 (100 баллов)

Энтальпия плавления нафталина при нормальной температуре его плавления ($80,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) равна $19,29\text{ кДж/моль}$. При температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводится эксперимент по приготовлению насыщенного раствора нафталина в гексане. Будет ли получен насыщенный раствор при добавлении $0,48$ моля нафталина к $0,72$ моля гексана? Какова вариантность системы, включающей насыщенный раствор и равновесную с ним газовую фазу?

Задача 6 (дополнительная, 100 баллов, но при условии, что в сумме не более 500 баллов)

На рисунке приведена фазовая диаграмма плавки для бинарной системы «Pt–Sb». Назовите равновесные фазы и укажите их число в областях I–IX. Опишите, что будет происходить с системой при охлаждении расплава с содержанием Sb 45% от $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка A) до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка G). Каково состояние системы в точках B, C, D, E, F? Как называются точки H, J, K?



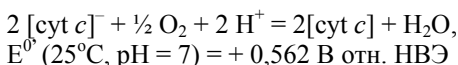
Контрольная работа 3 (2007/2008 уч. г.)

Задача 1 (80 баллов)

Растворимость Ag_2CrO_4 в воде при 25°C равна $8.0 \cdot 10^{-5}$ М, а в 0,04 М растворе NaNO_3 – $8,84 \cdot 10^{-5}$ М. Рассчитайте среднеионный коэффициент активности Ag_2CrO_4 в 0,04 М растворе NaNO_3 .

Задача 2 (80 баллов)

Ферментативная цепь дыхания заканчивается цитохромоксидазой, переносящей электроны на активированный кислород. Суммарная реакция может быть представлена в виде:



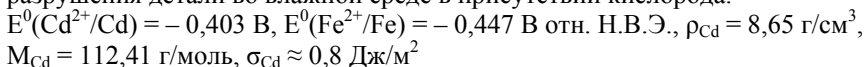
Чему равен стандартный потенциал Гиббса реакции? В какую сторону пойдет реакция при $\text{pH} = 4$ и при $\text{pH} = 10$ на воздухе?

Задача 3 (80 баллов)

Вы находитесь на косе Тузла, разделяющей Черное море (слева) и Азовское море (справа). Рассчитайте разность потенциалов $E_{\text{лев}}^- - E_{\text{прав}}^-$, если для измерения использована а) пара хлор–серебряных электродов, б) пара Na^+ селективных электродов. Содержание NaCl в морской воде составляет 18,5 г и 12,0 г на 1 л воды соответственно. Роль солевого моста выполняет Керченский пролив. Считайте, что минерализация морской воды обеспечивается исключительно хлористым натрием.

Задача 4 (80 баллов)

Железную деталь покрывают краской, состоящей из порошка кадмия. Возможно ли приготовить краску из такого ультрадисперсного порошка кадмия, при использовании которого не будет происходить коррозионного разрушения детали во влажной среде в присутствии кислорода.



Примечание. Коррозия происходит из-за протекания двух полуреакций – анодной $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{\text{n}+} + \text{ne}^-$ и катодной $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 1,23 \text{ В отн. Н.В.Э.}$).

Задача 5 (80 баллов)

Известно, что пары воды иногда конденсируются в виде дисперсных лучистых кристаллов – снежинок. Характерная масса одной снежинки составляет 1 мг, а поверхность тех пушистых снежинок, которые выпадают в условиях нашего климата – 10^{-4} м^2 .

Оценить изменение температуры плавления свежего пушистого снега по сравнению с массивным льдом.



Известно, что: $\rho_{\text{лед}} = 917 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, $\Delta H_{\text{пл. льда}}^0 = 6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

$$\sigma_{\text{лед-пар}} = 109 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}, \sigma_{\text{лед-вода}} = 33 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}, \sigma_{\text{вода-пар}} = 76 \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$$

Задача 6 (дополнительная, 100 баллов, но при условии, что в сумме не более 400 баллов)

При изучении адсорбции азота, обнаружено, что при $T = 273 \text{ К}$ и давлении азота 4,5 Торр, масса углеродного сорбента увеличивается по сравнению с исходной на 22,4 мг, а при давлении 18,6 Торр – на 84,4 мг. Предполагая, что адсорбция следует изотерме Ленгмюра, определите степень заполнения поверхности сорбента при давлении азота 40 Торр?

Пример экзаменационной контрольной работы (2008/2009 уч.г.)

Задача 1 (80 баллов)

Рассчитайте равновесное парциальное давление аммиака, если его синтез проводят из азота и водорода при $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3$ при постоянном давлении 160 атм и температуре 700 К. Зависимость теплоемкости от температуры можно пренебречь. При расчете учтите, что коэффициенты летучести аммиака, водорода и азота для равновесного состава смеси в условиях реакции составляют соответственно 0,93, 0,95 и 0,96.

	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f},298}$ кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	C_p 298, Дж/(моль·К)
N_2	0	191,6	28,9
H_2	0	130,7	28,8
NH_3	-45,9	192,8	35,7

Задача 2 (80 баллов)

При температуре 400 К получена равновесная газовая реакционная смесь A_2 и A , в которой оба вещества представлены в равных мольных количествах. Суммарное давление полученной смеси равно 2 бар. Определите энтальпию диссоциации A_2 , если известно, что после изохорного нагревания до температуры 500 К количество молей димера A_2 в новой равновесной смеси уменьшилось в два раза.

Задача 3 (80 баллов)

Замечено, что в диапазоне температур от 10 °С до 25 °С давление насыщенных паров воды приблизительно следует правилу: «сколько градусов – столько мм рт. ст.». Оцените теплоту испарения воды и температуру кипения воды при атмосферном давлении.

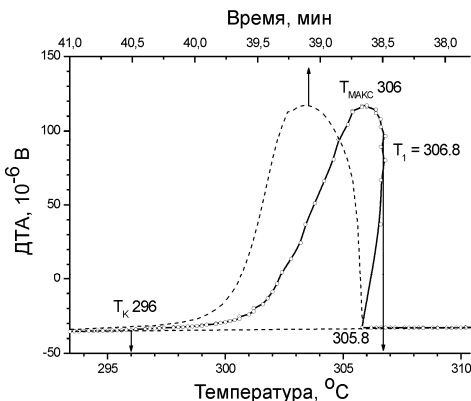
Задача 4 (80 баллов)

Коэффициенты активности γ_i компонент бинарного раствора описываются уравнениями типа $\ln(\gamma_i) = b_i/T$, где $b_1 = 35$ К и $b_2 = 65$ К. Приготовлен эквимолярный раствор. Рассчитайте молярную энтропию и молярную энтальпию смешения. Определите температуру полученного раствора, приняв исходную температуру обеих компонент (до смешения) равной 20 °С. Известно, что молярная теплоемкость \bar{c}_p бинарного эквимолярного раствора постоянна и равна $5R$.

Задача 5 (80 баллов)

На рисунке приведен фрагмент термической кривой ДТА охлаждения NaNO_3 , содержащий эффект кристаллизации соли из расплава. Пунктиром отмечена зависимость сигнала ДТА от времени (верхняя ось абсцисс). Скорость охлаждения – 5 К/мин.

Оцените размер первичных зародышей твердой фазы, если известно, что теплота плавления NaNO_3 составляет 16 кДж/моль, а коэффициент поверхностного натяжения для тв. NaNO_3 в контакте с расплавом можно полагать равным $0,35 \text{ Дж/м}^2$. Плотность $\text{NaNO}_3 = 2,26 \text{ г/см}^3$, молярная масса 85 г/моль.



Задача 6 (дополнительная, 100 баллов, но при условии, что в сумме не более 400 баллов)

Существование в системе уран–ртуть трех кристаллических соединений (UHg_2 , UHg_3 и UHg_4) было установлено Рэндлом и Вилсоном (Acta Crystallogr. 1949. Vol. 3. P. 148–150). Используя данные таблицы, постройте Т–х диаграмму в диапазоне температур 250–400 К). Известно, что $T_{\text{пл}}$ урана 1403 К, $T_{\text{пл}}$ ртути 234 К, твердые растворы в системе не образуются. Также известны термодинамические характеристики реакций образования соединений U–Hg из α -урана и жидкой ртути

Соединение	$\Delta_f H$, кДж/моль	$\Delta_f S$, Дж/моль*К
UHg_2	– 52,72	– 37,57
UHg_3	– 63,55	– 46,73
UHg_4	– 78,01	– 66,40

Учебное издание

Хасин Александр Александрович

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Модульная программа лекционного курса,
семинаров и самостоятельной работы студентов

Методическое пособие

Оригинал-макет Н. В. Ложкиной

Подписано в печать 2009
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 1. Тираж 150 экз.
Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул Пирогова, 2