

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

**ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКЕ**  
**(ФЕН НГУ 1994–2008)**

*Под общей редакцией А. А. Хасина*

Учебно-методическое пособие

Новосибирск  
2009

Настоящий сборник задач содержит 320 задач промежуточных и экзаменационных контрольных работ по классическому курсу химической термодинамики для студентов-химиков факультета естественных наук Новосибирского государственного университета в период с 1994 по 2008 г.

Рекомендуется для использования при проведении семинарских занятий по химической термодинамике преподавателями, аспирантами и студентами химических специализаций, а также для самостоятельной работы при изучении этого предмета.

#### Составители

Н. Н. Булгаков, Е. И. Вовк, В. А. Иванченко, П. Н. Калинин,  
А. О. Кузьмин, А. А. Лысова, В. Н. Пармон, Е. В. Пархомчук,  
Д. И. Потапенко, В. А. Рогов, Е. Н. Савинов, В. А. Садыков,  
В. М. Тормышев, А. А. Хасин, А. П. Чупахин, А. А. Шубин

## Оглавление

Предисловие .....	5
<b>Задачи по разделам</b>	
1. Основные понятия химической термодинамики.....	6
2. Химическое равновесие в гомогенных системах .....	14
2.1. Химическое равновесие при протекании одной реакции между идеальными газами .....	14
2.2. Равновесия в гомогенной системе с несколькими реакциями ....	20
2.3. Равновесия в неидеальных системах .....	24
2.4. Равновесия при протекании реакций с участием конденсированных фаз .....	25
3. Химическое равновесие в гетерогенных системах .....	34
3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. ....	35
3.2. Фазовые равновесия в двух- и многокомпонентных системах ...	37
3.3. Фазовые равновесия «жидкость – пар» и «жидкость – жидкость» в двух- и многокомпонентных системах.....	47
3.4. Равновесия «жидкость – твердое тело» в двух- и многокомпонентных системах.....	50
3.5. Осмос.....	56
4. Химическое равновесие в системах, содержащих растворы электролитов.....	59
4.1. Элементы теории растворов электролитов. ....	59
4.2. Электрохимические системы .....	61
5. Термодинамика дисперсных систем и поверхностных явлений. ....	67
5.1. Дисперсные системы и поверхностные явления .....	67
5.2. Адсорбция .....	73
6. Использование статистических методов для описания химического равновесия в идеальных системах .....	75
6.1. Статистическое описание идеальных газофазных систем.....	75
6.2. Определения равновесного состава газофазных систем в подходе статистической термодинамики.....	77
6.3. Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации.....	81
<b>Решения некоторых задач</b> .....	84
1. Основные понятия химической термодинамики.....	84
2. Химическое равновесие в гомогенных системах .....	90

3. Химическое равновесие в гетерогенных системах .....	94
4. Химическое равновесие в системах, содержащих растворы электролитов.....	99
5. Термодинамика дисперсных систем и поверхностных явлений. ....	101
6. Использование статистических методов для описания химического равновесия в идеальных системах.....	104
Список основной и дополнительной литературы.....	106

## ***Предисловие***

Согласно традициям кафедры физической химии ФЕН НГУ авторами задач являлись преподаватели-семинаристы по данному курсу. Полный коллектив авторов перечислен в титуле сборника.

Для каждой задачи в скобках, кроме номера самой задачи, указаны её реквизиты в контрольных или экзаменационных заданиях. Например, (2/3-01) означает, что задача была второй по номеру в третьей промежуточной контрольной работе 2001 года и т. п.

Отметим, что задачи с номером 6 (например, 6/1-08) предлагались в контрольных работах в качестве дополнительных. Решение этих задач может быть непрямолинейным и требовать нестандартных подходов.

По своему составу настоящий сборник задач является расширенной и реструктурированной версией сборника [1], в которую добавлено 130 новых задач. Необходимо отметить, что задачи настоящего сборника не повторяют сборник задач [2].

Отличительной чертой данного сборника является то, что для многих типовых задач и для некоторых задач повышенной трудности в конце задачника приведены решения. Такие задачи отмечены звездочкой (например, 10. (1/Э-06)\*).

1. *Задачи по химической термодинамике/* под ред. В. Н. Пармона. Новосибирск: НГУ, 2003.
2. *Музыкангов В. С. Бажин Н. М., Пармон В. Н., Булгаков Н. Н., Иванченко В. А. Задачи по химической термодинамике.* М.: Химия, 2001.

## 1. Основные понятия химической термодинамики

*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.

*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.

*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.)*

1. (1/1-99). Какие из перечисленных ниже функций являются функциями состояния, а какие – термодинамическими потенциалами?

$$H + PV, \frac{H}{2} + 5PV, \frac{G}{S} + 10TS, A + PV, \frac{A}{PV} + \frac{T}{V} S.$$

Почему? Напишите фундаментальные уравнения для термодинамических потенциалов.

2. (1/Э-96), (1/Э-98). Вывести выражение для изобарно-изотермического потенциала через термодинамические параметры и параметры статистической физики.
3. (1/Э-01). Вывести выражения для термодинамического потенциала Гиббса через термодинамические параметры и параметры статистической термодинамики. Какими свойствами обладает потенциал Гиббса и когда его используют?

4. (1/Э-97). Вывести выражения для изохорно-изотермического потенциала через термодинамические параметры и через параметры статистической физики.
5. (1/Э-00). Вывести соотношения Гиббса – Гельмгольца. В каких случаях используют эти соотношения?
6. (1/Э-02). Вывести выражения для термодинамического потенциала Гельмгольца, внутренней энергии и энтропии через параметры статистической термодинамики. Какими свойствами обладает потенциал Гельмгольца и когда его используют?
7. (1/1-95). Показать, что адиабатическое расширение идеального газа всегда сопровождается его охлаждением.
8. (2/1-96). Доказать, что при адиабатическом процессе внутренняя энергия системы является возрастающей функцией температуры.
9. (5/1-96). Термическое и калорическое уравнения состояния идеального электронного газа связаны соотношением  $PV = 2/3 U$ . Найти для этого газа уравнение адиабаты в переменных  $P - V$ .
10. (1/Э-06)\*. Известно термическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса:  $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ . Выведите калорическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса  $U = U(T, V)$ .
11. (1/1-98). Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса  $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$ , справедливо соотношение  $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{R}{V - b}$ .  
Найдите для этого газа значения  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T, (\frac{\partial c_V}{\partial V})_T, (\frac{\partial T}{\partial V})_U, (\frac{\partial T}{\partial V})_S$ .  
Получите калорическое уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса, используя полученные соотношения.
12. (1/1-02). Найти  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U$  и  $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$  для газа Ван-дер-Ваальса с уравнением состояния  $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$  и известной

теплоемкостью  $C_V$ . Дать качественное пояснение особенности рассматриваемых процессов.

13. (3/Э1-94,99). В вакуумированном объеме с адиабатической оболочкой приводят в соприкосновение два твердых образца одного вещества. Начальные температуры образцов различаются. Приняв количества вещества в образцах одинаковыми и теплоемкость вещества постоянной, определите изменение энтропии при переходе системы к термическому равновесию. Как изменится ответ, если в объеме исходно находился также воздух?

14. (2/1-02). Система состоит из двух теплоизолированных колб, разделенных теплонепроницаемой перегородкой. Исходно в каждой из колб находится по одному молю одного и того же идеального газа при одинаковом давлении  $p$ , но разной температуре:  $T_1$  и  $T_2$ . Найти изменение энтропии этой системы при удалении перегородки и достижении состояния термодинамического равновесия, если  $c_V$  этого газа не зависит от температуры.

15. (2/1-05). Определите отношение  $\frac{W}{\Delta S}$ , где  $W$  – работа, затрачиваемая на изотермическое сжатие одного моля идеального газа при  $T = 450$  К от объема  $V_1 = 45$  л до объема  $V_2 = 24$  л.  $\Delta S$  – изменение энтропии газа в указанном процессе.

16. (1/Э-05).\* Углекислый газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$  с параметрами  $a = 0,364$  Дж $\cdot$ м<sup>3</sup>/моль<sup>2</sup> и  $b = 4,27 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль. Оцените изменение внутренней энергии в процессе сжатия одного моля  $\text{CO}_2$  с объема  $V_1 = 10$  л до  $V_2 = 1$  л, проводимом при 298 К.

17. (2/1-06).\* Доказать соотношение:  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V T}{C_V}$ . Как будет изменяться при адиабатическом расширении в вакуум температура неидеального газа с фактором сжимаемости  $\frac{PV}{RT} \equiv Z(V, T)$ ?

18. (2/1-99). Уравнение состояния моля реального газа описывается соотношением  $P = RT/(V - b) - a/V^2$  с  $a > 0$ ,  $b > 0$ . Как изменится



температура этого газа при необратимом адиабатическом расширении газа в вакуум?

19. (1/Э-95). Найти выражение для разности теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  в виде, удобном для вычисления в случае произвольной системы через функции ее состояния. Проверить правильность найденного выражения для ситуации идеального газа.

20. (1/1-01).

Докажите справедливость соотношения  $c_p - c_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ .

21. (4/1-99).

Докажите справедливость соотношения  $c_p - c_v = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ .

22. (3/1-00).

Докажите справедливость соотношения  $\left( \frac{\partial c_p}{\partial V} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ .

23. (1/1-03). Показать, что  $c_p - c_v = -T \left[ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P - \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V \right]$ .

24. (2/1-04). \* Показать, что  $c_p - c_v = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}$ .

25. (1/1-94). Для неидеального газа, подчиняющегося уравнению состояния

$$p\bar{V} = RT + BP + APT,$$

где  $\bar{V}$  – мольный объем,  $A$  и  $B$  – характеристические постоянные газа. Найдите значение  $c_p - c_v$ .

26. (2/Э-02). Мольный объем газа описывается уравнением состояния

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} + \frac{\beta T}{P^2} + \gamma PT,$$

где  $\beta = 1,42 \cdot 10^4 \text{ м}^3 \cdot \text{Па}^2 / \text{К}$  и  $\gamma = 2,43 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 / (\text{Па} \cdot \text{К})$ . Этот газ, находящийся изначально при давлении 1 бар, нагревают от температуры 298 К до температуры 318 К и затем сжимают до

давления 48 бар. Определите изменение энтальпии для одного моля газа, если известно, что в указанном температурном интервале изобарная мольная теплоемкость газа практически постоянна и равна 31,56 Дж/моль К.

27. (1/1-06).\* Обратимые процессы, в ходе которых теплоемкость системы  $C$  остаётся постоянной, называют политропными. Найдите зависимость  $P(V,T)$  для политропного процесса (уравнение политропы) для идеального газа. Какие политропные процессы вам известны?
28. (1/1-00). Реальный газ описывается уравнением состояния  $p\bar{V} = RT + aP + bPT$  с константами  $a = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$  и  $b = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Три моля этого газа изотермически ( $T = 310 \text{ К}$ ) расширяются от объема  $V_1 = 30 \text{ л}$  до объема  $V_2 = 72 \text{ л}$ . Рассчитайте изменение молярной теплоемкости  $c_p$  в этом процессе.
29. (3/1-04). Для 1 моля газа, описанного в предыдущей задаче (1/1-00), рассчитать изменение энтальпии при сжатии от давления 1 атм, 273 К до давления 50 атм и температуры 318 К. Значение стандартной изобарной теплоемкости для этого газа  $c_p^0$  составляет 28,8 Дж/(моль\*К) и слабо зависит от температуры в указанном диапазоне температур.
30. (1/1-97). Реальный газ описывается уравнением состояния  $P = RT/V + \alpha/V^2$  с константой  $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Па м}^6$ . Два моля этого газа изотермически расширяются от объема  $V_1 = 24 \text{ л}$  до объема  $V_2 = 48 \text{ л}$  при температуре 300 К. Определите изменение молярной теплоемкости  $c_v$  в указанном процессе.
31. (1/1-07). Для газа Дюпре, подчиняющегося уравнению состояния  $P(V-b) = RT$ , вычислите значения коэффициента Джоуля – Томпсона  $\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$  при давлении  $3 \cdot 10^4 \text{ Па}$  и температуре 350 К. В указанной точке  $c_p = 24 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Величина  $b$  постоянна и равна  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ .
32. (1/Э-04).\* Распространение звука в идеальном газе можно рассматривать как адиабатический процесс. Из гидродинамики

известно, что скорость звука  $c = \{(\partial P/\partial \rho)_{\text{аднаб}}\}^{0,5}$ , где  $P$  – давление, а  $\rho$  – плотность газа. Найти скорость звука в гелии при комнатной температуре, если теплоемкость одноатомного идеального газа  $C_v = 3/2 R$ , атомный вес  $M_{\text{He}} = 4$ .

33. (1/1-08). Студент-химик поет песню, вдохнув вместо воздуха гелий. Определите, как изменилась частота звука. Известно, что скорость звука в газе определяется соотношением

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

молярная масса газа. Изобарные теплоемкости воздуха и гелия равны 29,15 и 20,78 Дж/(моль·К), соответственно. Газы считать идеальными.

34. (5/1-01). Найти температуру, при которой у жидкой воды теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме одинаковы, если известно, что зависимость мольного объема воды от температуры дается выражением:

$$V(\text{см}^3) = 18,0011 - 0,00084 t + 0,00012 t^2 \quad (0^\circ \text{C} < t < 20^\circ \text{C}).$$

35. (5/1-94). В дьюаровский сосуд, содержащий 5 кг воды при температуре 303 К, внесли 1 кг снега при 263 К. Найдите изменение энтропии этой системы после установления термодинамического равновесия.

$$\Delta H_{\text{пл.сн}} = 334,6 \text{ кДж/кг}, \quad C_{p \text{ сн}} = 2,024 \text{ кДж/(кг·К)}, \quad C_{p \text{ в}} = 4,2 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

36. (2/1-01). Энтальпия фазового перехода между двумя кристаллическими модификациями описывается выражением

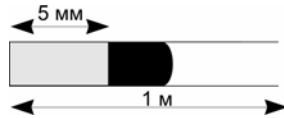
$$\Delta_{\text{фп}} H(T) = -12800 - 0,02 T^2 \quad (\text{в Дж/моль}),$$

справедливым от 0 К до температуры фазового перехода. Найти температуру фазового перехода.

37. (2/1-98).\* Вычислить изменение потенциала Гиббса в процессе затвердевания 1 кг переохлажденного бензола при 268,2 К. Давление насыщенного пара твердого бензола при 268,2 К 2279,8 Па, а над жидким бензолом при этой же температуре – 2639,7 Па. Вывести формулы для расчета. Пары бензола считать идеальным газом.

38. (2/1-03). При 298 К и давлении 0,1013 МПа абсолютные энтропии ромбической серы и моноклинной серы равны 31,88 и 32,55 Дж / (моль · К). Теплоты сгорания ромбической и моноклинной серы соответственно равны -296,9 и -297,2 кДж / моль. Найти значение  $\Delta G^0$  для процесса превращения серы ромбической в серу моноклинную при 298 К. Какая модификация серы при этих условиях более устойчива?
39. (3/1-01). Рассчитать изменение энтропии при адиабатическом смешении 1 моля He, взятого при 293 К и давлении 1 бар, с 2 молями  $O_2$ , находящегося при 323 К и давлении 1 бар. Давление результирующей смеси 1 бар. Известно, что  $C_{p, He} = 5/2 R$ ,  $C_{p, O_2} = 7/2 R$ .

40. (6/1-03). В закрытой с одного конца металлической трубке диаметром  $d = 7,62$  мм и длиной 1 м в 5 мм от закрытого конца находится свинцовый грузик массой  $m = 9$  г. В пространстве между грузиком и замкнутым концом находится 0,1 моль газа под давлением  $10^4$  атм и с температурой 300 К. Газ начинает адиабатически расширяться, выталкивает грузик из трубки и дальше расширяется в атмосферу. Найти температуру выходящих из трубки газов и полную совершенную газом работу. Какая часть из этой работы приходится на выталкивание грузика из трубки? Газ считать идеальным с  $c_V = 16,62$  Дж / (моль · К).



41. (4/1-96). Известно, что в термодинамических справочниках стандартные значения термодинамических функций  $\Delta_f H_{298}^o$  и  $S_{298}^o$  для газообразных веществ даны для стандартного давления газа 1 бар. В некоторых теоретических расчетах вместо давления обычно используют концентрации газа, выраженные в числе частиц на  $1 \text{ см}^3$  объема; при этом за стандартные значения  $\Delta_f H_{298}^{o'}$  и  $S_{298}^{o'}$  принимают значения этих термодинамических функций при концентрации 1 частица в  $1 \text{ см}^3$ . Найти, как соотносятся величины  $\Delta_f H_{298}^o$  и  $\Delta_f H_{298}^{o'}$ , а также  $S_{298}^o$  и  $S_{298}^{o'}$  для идеальных газов.

42. (5/1-95). Согласуются ли приведенные в таблице величины (в единицах ккал/моль) друг с другом? Рассчитать из приведенных данных теплоту атомизации твердых оксидов. Полагать  $D_{O_2}^o = 118$  ккал/моль.

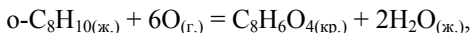
Оксид	$\Delta_{\text{субл}} H_{298}^o$	$I_1 + I_2$ Me	$\Delta_f H_{298}^o$ MeO	$E_{\text{крст.решетки}}$
MgO	35,9	523	-143,7	944
CaO	46,04	416	-151,8	844
BaO	42	357	-133,0	750

43. (2/1-08). 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  $0 \div 25$  К теплоемкость описывается формулой Дебая:  $c_p = a \cdot T^3$ .

44. (1/1-96). Определить теплоту образования  $\Delta_f H_{298}^o$  газообразных атомов фосфора, если известны теплоты следующих реакций:

	$\Delta_r H_{298}^o$ , ккал/моль
1. $P_{\text{красн}} = P_4$ (газ)	13,2
2. $P_4$ (газ) = $2P_2$ (газ)	54,5
3. $P_2$ (газ) = $2P$ (газ)	116,8

45. (3/1-06)\*. Оценить величину энергии связи в молекуле  $O_2$ , если известно, что изобарный тепловой эффект каталитической реакции окисления орто-ксилола до фталевой кислоты, записываемой уравнением



равен  $-2824,49$  кДж/моль. Теплота сгорания фталевой кислоты равна  $3223,33$  кДж/моль.

	$\Delta_f H_{298}^o$ , кДж/моль	$S_{298}^o$ , Дж/моль·К	$C_{p, 298}^o$ , Дж/моль·К	$\Delta_{\text{исп}} H$ , кДж/моль	$t_{\text{кип}}$ , °C
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,79	37,14	-	-
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	70,08	75,3	40,66	100
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	188,72	33,6	40,66	100
o-ксилол(ж.)	-24,43	247	187,0	36,24	144

## 2. Химическое равновесие в гомогенных системах

### *Химический потенциал*

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

### *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.

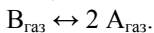
### *Химическое равновесие в неидеальных системах*

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.

### **2.1. Химическое равновесие при протекании одной реакции между идеальными газами**

46. (2/1-94). Вывести критерии самопроизвольного протекания термодинамических процессов в изолированной и закрытой системах.

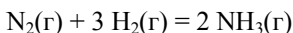
47. (3/1-01). Вещество В способно диссоциировать согласно уравнению



В частности, при проведении процесса в режиме  $P = \text{const}$  достигается равновесная степень диссоциации  $\alpha_B = 0,5$ , если вещество В вносится в реактор с начальным давлением  $p_{0B} = 0,75$  бар. Найдите степень диссоциации вещества В, если процесс проводится в режиме  $V = \text{const}$ , а в реактор вводится смесь аргона и газа В в мольном соотношении 1:1 при общем давлении 1 бар.

48. (3/1-03). Тепловой эффект реакции  $\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$  в температурном интервале от 475 до 575 К равен 91546 Дж. При запуске  $\text{PCl}_5$  в пустой сосуд степень диссоциации этого соединения при 475 К и общем давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па равна 0,428. Определить степень диссоциации  $\text{PCl}_5$  в этом сосуде при 575 К и общем давлении  $2,026 \cdot 10^5$  Па.

49. (4/1-94). Для реакции



известно, что

$$\lg K_p = \frac{4189}{T} - 6,028 \lg T + 0,964 \cdot 10^{-3} T + 6,491 \cdot$$

Рассчитайте при 500 К величины  $\Delta_r G^o_T$ ,  $\Delta_r H^o_T$ ,  $\Delta_r S^o_T$ , а также истинное молярное химическое сродство для этого процесса в условиях, когда парциальное давление  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  поддерживается равным 30 и 10 атм, а  $\text{NH}_3$  удаляется при парциальном давлении 3 атм. Экзергонна или эндергонна реакция в этих условиях?

50. (4/1-06). Сосуд, содержащий катализатор синтеза  $\text{NH}_3$ , был при 20 °С заполнен смесью состава  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1:2$  до атмосферного давления, а затем при постоянном объеме нагрет до 313 °С.

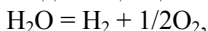
Константа равновесия реакции  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$  зависит от температуры как:  $\ln K_p = \frac{11430}{T} - 25,1$ .

Каким будет равновесное давление  $\text{NH}_3$ ?

51. (2/Э-04). В какой пропорции (по числу молей) необходимо смешать азот и водород, чтобы получить максимальный выход аммиака после установления равновесия при некоторых заданных температуре и давлении?

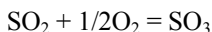
52. (4/1-97). \* Для процесса диссоциации идеального газа  $\text{A}_2 = 2\text{A}$  выразить в явном виде зависимость константы равновесия  $K_p$  от степени диссоциации  $\alpha$ , измеряемой в изобарном (а) и изохорном (б) процессах. При каком начальном давлении  $P^o(\text{A}_2)$  будет достигаться  $\alpha = 0,5$  в случаях (а) и (б), если  $K_p = 1$  бар?

53. (2/Э-95). Оценить температуру, при которой может происходить заметная диссоциация воды по реакции



если известны следующие термодинамические параметры:  
 для воды  $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -285,83(\text{ж}), -241,82(\text{г})$  кДж/моль,  
 $S_{298}^{\circ} = 70,08(\text{ж}), 188,72(\text{г})$  Дж/моль·К,  $\Delta_{исп}H = 40,66$  кДж/моль;  
 для  $\text{H}_2$ :  $S_{298}^{\circ} = 130,52$  Дж/моль·К; для  $\text{O}_2$ :  $S_{298}^{\circ} = 205,04$  Дж/моль·К.  
 Общее давление в системе считать близким к атмосферному.

54. (2/Э-98). При какой температуре следует проводить реакцию

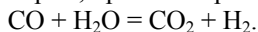


для обеспечения количественного выхода триоксида серы при атмосферном давлении смеси? Известно, что:

	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$\Delta_{исп}H$ , кДж/моль	$t_{\text{кип}}$ , °С
$\text{SO}_2$ (г)	-296,9	248,1	39,9	29,4	-10
$\text{SO}_3$ (ж)	-439,0	122	180	40,8	44,7
$\text{O}_2$ (г)	0	205,0	29,4	6,8	-183

55. (3/1-08). Константа реакции паровой конверсии СО ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) 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 % СО, 5% СО<sub>2</sub>, 38 % Н<sub>2</sub>, 45 % Н<sub>2</sub>О, чтобы равновесное содержание СО 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).

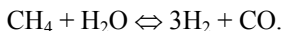
56. (3/Э-05). В процессе получения водорода влажный синтез-газ состава (54 % об. Н<sub>2</sub>, 11 % СО, 6 % СО<sub>2</sub> и 29 % Н<sub>2</sub>О) приводят в контакт с катализатором, при этом протекает реакция паровой конверсии СО:



Первую стадию паровой конверсии проводят до достижения равновесия при температуре 470°С, в результате чего содержание СО во влажном газе снижается до 5,0 % об. Оцените, при какой температуре следует проводить вторую стадию процесса для достижения остаточного содержания СО во влажном газе менее 0,5 % об. Для оценки полагать, что  $\Delta_r H^{\circ} = -39$  кДж/моль и слабо зависит от температуры.



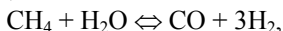
57. (4/1-95). В промышленности большое значение играет реакция каталитической паровой конверсии метана в синтез-газ (смесь  $H_2$  и  $CO$ ):



Используя данные термодинамического справочника, сделать приближенную оценку, при каких температурах следует проводить процесс для того, чтобы превращение метана происходило количественно. Требуется ли при этом дополнительно охлаждать или нагревать смесь в ходе процесса?

	$\Delta_f H_{298}^\circ,$ кДж/моль	$S_{298}^\circ,$ Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ,$ Дж/моль·К	$\Delta_{исп} H,$ кДж/мо ль	$t_{кип},$ °С
$CH_4$ (г)	-74,85	186,19	35,7	8,18	-161,5
$H_2O$ (ж)	-285,83	69,95	75,3	40,66	100,0
$H_2O$ (г)	-241,82	188,84	33,6	40,66	100,0
$H_2$ (г)	0	130,52	28,8	1,33	-252,8
$CO$ (г)	-110,52	197,54	29,1	6,04	-191,5

58. (7/Э-01). В изобарический и поддерживаемый при давлении 2 бар теплоизолированный реактор, в котором может происходить реакция



введены 1 моль метана и 10 молей воды. Нарисовать качественную зависимость теплоемкости данной системы от температуры и оценить среднюю теплоемкость системы в следующих диапазонах температур:

0–100 °С, 100–200 °С, 300–400 °С, 700–800 °С, 900–1000 °С.

При решении использовать таблицу из предыдущей задачи (4/1-95). Изменением теплоемкости газов при изменении температуры пренебречь.

59. (2/1-97) В термостатированном сосуде при постоянном давлении  $3,62 \cdot 10^6$  Па находится равновесная смесь идеальных газов А и В. Константа равновесия  $A = B$  описывается уравнением

$$\ln(K_p) = -2500/T + 5,0.$$

Определите теплоемкость  $c_p$  одного моля этой равновесной смеси при  $T = 500$  К. При указанной температуре молярные теплоемкости  $c_p(A)$  и  $c_p(B)$  равны соответственно 22 и 38 Дж/(моль·К). В каком

направлении будет меняться теплоемкость равновесной смеси при уменьшении общего давления?

60. (6/1-02). Оценить теплоемкость равновесной системы постоянного давления, содержащей 1 моль способного к изомеризации бутана, при температуре 550 К.

	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_{p, 298}^{\circ}$ , Дж/моль·К
н-С <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-126,15	310,12	97,45
изо-С <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-134,52	294,64	96,82

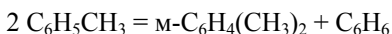
61. (3/1-05) Обратимая реакция  $A + B = C$  с участием идеальных газов описывается уравнением

$$\ln K_p = \frac{24000}{T} - 30,0.$$

Смесь, в которой каждый из газов содержится в количестве 3 моля, помещают в жесткий герметически закрываемый реактор объемом 66,48 л и нагревают в термостате при 800 К. Какое количество тепла будет передано термостатом реакционной системе в процессе достижения ею химического равновесия?

Считается, что реакция протекает с заметной скоростью лишь при температурах  $T \geq 800$  К.

62. (4/1-98). Оценить равновесный состав газовой фазы для реакции



при 400 К и давлении 1 бар, если исходно в систему был введен только толуол.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (газ)	50,00	320,66
m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (газ)	17,24	357,69
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (газ)	82,93	269,20

63. (2/1-00). Стандартные энергии Гиббса образования изомерных углеводородов C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> в стандартных условиях равны 120,58 кДж/моль для 1-бутена, 121,32 кДж/моль для 2-бутена и 110,42 кДж/моль для циклобутана. Принимая, что  $\Delta_s p = 0$  для всех реакций изомеризации, и полагая, что тепловой эффект реакций не зависит от температуры,

определите состав равновесной смеси указанных углеводов при 400 °С.

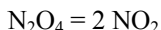
64. (4/1-07). Определить состав системы после достижения парциального равновесия реакции дегидратации этанола в бутанол-1  
 $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ , проводимой при постоянной температуре 100°С, если исходно в реакторе присутствует только этанол при давлении 1 атм.

	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_{p, 298}^{\circ}$ , Дж/моль·К
этанол (г)	-253,3	283	65
бутанол-1 (г)	-275,3	362	108
H <sub>2</sub> O (г)	-241,8	188,8	34

65. (2/Э-06). Оцените равновесное превращение этанола по реакции Гербэ при 600 К  
 $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$   
 в предположении отсутствия других химических превращений, если в качестве исходной смеси используют азеотроп вода-этанол, содержащий 95,6 масс. % спирта, а также известны следующие табличные величины:

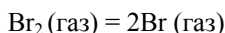
	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$C_p^{\circ}$ , Дж/(моль·К)
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	188,84	$C_p \approx 33,19 + 0,009t(^{\circ}\text{C})$
Этанол (г)	-253,3	283,0	$C_p \approx 61,46 + 0,137t(^{\circ}\text{C})$
Бутанол (г)	-275,28	361,98	$C_p \approx 100,68 + 0,249t(^{\circ}\text{C})$

66. (5/1-98). Для реакции



константа равновесия в газовой фазе составляет  $K_p = 1,36$  бар при 55°С. Сколько молей N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> следует добавить в пустой сосуд объемом 10 л, чтобы концентрация NO<sub>2</sub> при этой температуре стала равной 0,1 моль/л? Чему равен тепловой эффект реакции, если при 127°С  $K_p = 51,9$  бар.

67. (3/1-99).\* Для реакции диссоциации



зависимость константы равновесия от температуры в единицах СИ имеет вид:

$$\ln K_p = -23009/T + 0,663 \ln T + 8,12$$

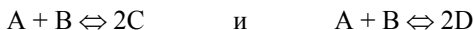
Оценить энергию связи в молекуле  $\text{Br}_2$ .

68. (2/Э-08). При температуре 400 К получена равновесная газовая реакционная смесь  $\text{A}_2$  и  $\text{A}$ , в которой оба вещества представлены в равных мольных количествах. Суммарное давление полученной смеси равно 2 бар. Определите энтальпию диссоциации  $\text{A}_2$ , если известно, что после изохорного нагревания до температуры 500 К количество молей димера  $\text{A}_2$  в новой равновесной смеси уменьшилось в два раза.
69. (3/1-96). Основными компонентами атмосферы являются, как известно,  $\text{O}_2$  (21 %) и  $\text{N}_2$  (78 %). Оксиды азота  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  являются следовыми компонентами, и их фоновое содержание составляет соответственно  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  и  $10^{-3}$  ppm (ppm – миллионная доля). Находятся ли названные оксиды азота в термодинамическом равновесии с основными компонентами атмосферы и между собой? Ответ подтвердить расчетами.

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta_{исп} H$ , кДж/моль	$t_{\text{кип}}$ , °С
$\text{O}_2$	0	205,0	29,35	6,8	-183,0
$\text{N}_2$	0	199,9	29,1	5,59	-195,8
$\text{N}_2\text{O}$	82,0	219,9	38,6	16,56	-88,5
$\text{NO}$	90,25	210,6	29,9	13,77	-151,7
$\text{NO}_2$	33	240,2	37,5	38,5	21

## 2.2. Равновесия в гомогенной системе с несколькими реакциями

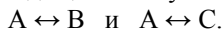
70. (3/1-95). Константы равновесия двух одновременно протекающих газофазных реакций



равны 1 и 4 соответственно. Найти максимально возможную полезную работу, которую способна совершить такая реакционная система, если в исходном состоянии в систему, поддерживаемую при постоянном общем давлении 2 бар, ввели по одному молю веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$ . Как изменится величина полезной работы, если

увеличить давление в системе в 2 раза; разбавить реакцию смесь инертным газом в 2 раза?

71. (3/Э-02). Газообразный углеводород А участвует в двух реакциях, приводящих к получению изомеров В и С:



Значения стандартных энергий Гиббса, энтальпий образования и теплоемкостей указанных веществ при 600 К приведены в таблице.

Вещество	$\Delta_f G^\circ_{(\text{газ})}$ , кДж/моль	$\Delta_f H^\circ_{(\text{газ})}$ , кДж/моль	$C_{p(\text{газ})}$ , Дж/моль·К
А	-6,42	-186,12	165,98
В	-6,42	-154,39	157,84
С	-2,96	-184,57	179,19

Определите равновесный состав системы при 600 К. Какой из изомеров будет преобладать при последующем увеличении температуры? Почему?

72. (4/1-08).\* Газообразный углеводород А участвует в двух реакциях, приводящих к получению изомеров В и С:

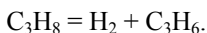
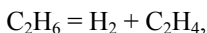


Значения стандартных энтальпий, энтропий и потенциалов Гиббса образования указанных веществ при 1000 К приведены в таблице.

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

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

73. (6/1-99). Оценить равновесный состав газовой фазы после установления равновесия при температуре 900 К в сосуде объемом 150 л, в который ввели по 1 моль этана и пропана, способных к обратимому дегидрированию по реакциям



Из справочников известно, что

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,67	229,49	52,65
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,28	219,4	43,56
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г)	20,41	267,1	63,87
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-103,85	270,2	73,51
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52	28,83

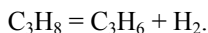
74. (4/1-01). При повышении температуры в присутствии некоторого катализатора пропан может превращаться по двум реакциям: деметанирования  $C_3H_8 = C_2H_4 + CH_4$  и дегидрирования  $C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$ .

Оценить равновесные составы смеси при давлении 2 бар и температурах 500, 800 и 1100 К, если исходно в реактор был введен только пропан при температуре реактора и давлении 2 бар. При какой температуре надо проводить процесс, чтобы получать преимущественно и количественно этилен, а не пропилен?

Известно, что:

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta_{исп} H$ , кДж/моль	$t_{кип}$ , °С
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52	28,0	0,916	-252,9
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,27	35,71	8,2	-161,49
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,30	219,45	43,6	13,4	-103,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г)	20,41	266,94	63,9	20,0	-47,75
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-103,85	269,91	73,5	21,0	-42,07
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,67	229,49	52,6	20,0	-47,8

75. (4/1-02). В системе протекают две параллельные реакции:

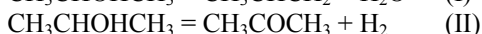
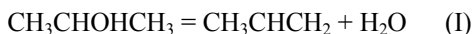


Оценить равновесный состав системы при 600 К и общем давлении 1 бар, если в систему изначально был введен только пропан в количестве 1 моль. При решении использовать данные предыдущей задачи (4/1-01).

76. (5/1-03). Оценить равновесный состав газовой фазы для реакции  $2 CH_4 = C_2H_6 + H_2$

при 1100 К и давлении 1 бар, если в системе исходно был только метан в количестве 1 моль. При решении использовать данные предыдущих задач (4/1-01).

77. (2/1-00). Изопропиловый спирт в присутствии катализатора легко дегидратируется и дегидрируется по реакциям



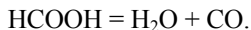
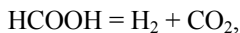
Оценить равновесный состав системы, исходно содержавшей изопропиловый спирт при давлении 1 бар, после установления в системе полного равновесия. Температура системы поддерживается при 100 °С. Известно, что:

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta_{исп} H$ , кДж/моль	$t_{кип}$ , °С
изопропанол (ж)	-318,7	180	153,4	45,2	82,4
пропилен (г)	20,4	266,9	63,9	18,4	-47,8
ацетон (ж)	-247,7	200	125	29,7	56,2
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,8	70,0	75,3	40,7	100,0
H <sub>2</sub> O (г)	-241,8	188,8	33,6		
H <sub>2</sub> (г)	0	130,5	28,8	0,916	-252,9

78. (5/1-06). Определить равновесный состав смеси изомеров ксилола при T = 600 К, если исходно в жесткий реакционный сосуд объемом 20 л было внесено 2 моля жидкого м-ксилола при давлении инертного газа внутри реактора 1 атм и температуре 298 К. После загрузки реагента сосуд был закупорен и нагрет до нужной температуры. Известно, что после нагревания вся жидкость испарилась. Газовую смесь считать идеальной, а теплоемкости не зависящими от температуры. При какой температуре содержание в смеси о-ксилола будет превышать содержание п-ксилола?

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta_{исп} H$ , кДж/моль	$t_{кип}$ , °С
о-ксилол(г.)	19,00	352,75	122,09	36,24	144
м-ксилол(г.)	17,24	357,69	118,86	35,66	139
м-ксилол(ж.)	-25,42	252,17	183,26	35,66	139
п-ксилол(г.)	17,95	352,42	121,14	35,67	138

79. (5/1-00). Получению муравьиной кислоты в газовой фазе нередко препятствует ее термодинамическая нестабильность вследствие возможности распада по реакциям



Оцените, при какой температуре следует получать это соединение в газовой фазе с общим давлением около 1 бар, чтобы доля равновесного распада НСООН по указанным реакциям не превышала 10 %. Какие основные побочные продукты будут присутствовать при этом в реакционной смеси? Известно, что:

	$\Delta_f H_{298}^o$ , кДж/моль	$S_{298}^o$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^o$ , кДж/моль·К	$\Delta_{исп} H$ , кДж/моль	$t_{кип}$ , °С
НСООН (ж)	-409,19	128,95	99	22,24	100,7
СО (г)	-110,52	197,54	29	6,040	-191,5
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52	28	0,916	-153,8
СО <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,68	37	25,23	-78,50
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	70,08	75	40,66	100,0
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	188,72	34	40,66	100,0

### 2.3. Равновесия в неидеальных системах

80. (5/1-07). Реальный газ подчиняется уравнению состояния  $PV = RT[1 + \frac{b}{V}]$ . Константа  $b$  равна  $8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Один моль указанного газа при 320 К занимает объем 40 л. Рассчитайте коэффициент летучести.

81. (5/1-08). Оцените коэффициент летучести для метанола при давлении 30 атм,  $T = 500 \text{ К}$ .

$$P = RT/(V-b) - a/V^2.$$

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

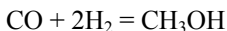
Молярный объем газа при указанных условиях составляет 1,2 л.

82. (6/1-05). В смеси двух газов А и В, находящейся при постоянном давлении, возможно протекание реакции  $A \leftrightarrow B$  с константой равновесия  $K_p$ . Газ А подчиняется закону идеальных газов. Для газа В справедливо уравнение состояния  $P = RT/(V-b)$ , где  $b$  – константа.



Определите коэффициент летучести для газа В. Зависит ли равновесный состав от давления в системе?

83. (6/1-04). Оценить равновесный состав газовой фазы для реакции синтеза метанола



при  $t = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 100\text{ атм}$  и исходном соотношении компонентов  $\text{H}_2:\text{CO} = 2$ . Величину  $\Delta_r c_p$  считать равной  $-25\text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ . Коэффициенты летучести компонентов в условиях проведения процесса полагать равными  $\gamma_{\text{CO}} = \gamma_{\text{H}_2} = 1,04$ ;  $\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,55$ .

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К
CO	-110,5	197,55
H <sub>2</sub>	0	130,52
CH <sub>3</sub> OH	-201	239,76

84. (1/Э-08) 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. Зависимостью 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.

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль)	$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)	$C_p$ 298, Дж/(моль·К)
N <sub>2</sub>	0	191,6	28,9
H <sub>2</sub>	0	130,7	28,8
NH <sub>3</sub>	-45,9	192,8	35,7

#### 2.4. Равновесия при протекании реакций с участием конденсированных фаз

85. (3/1-94). В закрытый, предварительно вакуумированный сосуд поместили некоторое количество твердого  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , способного к обратимому разложению по реакции

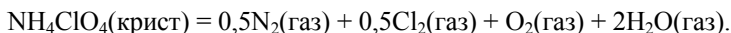


После установления термодинамического равновесия в сосуде оказалось, что давление газа внутри него стало равным 2 атм.

Оцените температуру сосуда и изобразите качественно график  $P = P(T)$  для дальнейшего нагревания сосуда.

Вещество	NH <sub>4</sub> Cl(тв)	NH <sub>3</sub> (г)	HCl(г)
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль)	-314	-46	-92
$\Delta S_{298}^\circ$ (Дж/моль·К)	96	193	187

86. (3/1-97). Рассчитать стандартную энтальпию образования,  $\Delta_f H_{298}^\circ$ , NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (крист.), если известен изобарный тепловой эффект  $Q_p = -189$  кДж/моль его разложения при стандартных условиях по реакции



	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К
Cl <sub>2</sub> (газ)	0	233	34
H <sub>2</sub> (газ)	0	131	29
H <sub>2</sub> O(газ)	-242	189	34
N <sub>2</sub> (газ)	0	192	29
NH <sub>3</sub> (газ)	-46	193	35
O <sub>2</sub> (газ)	0	205	29

87. (4/Э-95). В два предварительно откачанных и помещенных в термостат сосуда, соединенных между собой трубкой, поместили отдельно CaCO<sub>3</sub> и CaO. Что будет находиться в сосудах после установления термодинамического равновесия при температуре, достаточной для разложения карбоната? Как изменится результат, если: а) в обоих сосудах исходно находится чистый CaCO<sub>3</sub>; б) в сосудах исходно добавлен CO<sub>2</sub>? Соединения кальция можно считать нелетучими.

88. (5/Э1-94,99). Термическое разложение карбонатов двух различных металлов



описывается уравнениями

$$\lg K_{p1} = -9000/T + 2,0, \quad (1)$$

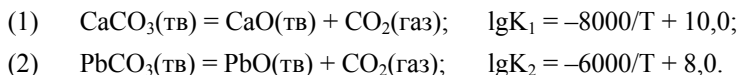
$$\lg K_{p2} = -3000/T + 3,0. \quad (2)$$

В вакуумированный и термостатированный при 1000 К сосуд объемом 10 л вносится по 0,01 моля каждого карбоната. Определите состав системы после ее прихода в равновесие. Как изменится ответ, если исходно сосуд не был вакуумирован?

89. (5/1-04) В вакуумированный сосуд объемом 22,4 л поместили по 0,1 моля  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  и нагрели до 1000 К. Определить равновесный состав системы, если известна температурная зависимость констант равновесия  $K_p$  в интервале 900 – 1000 К для процессов:

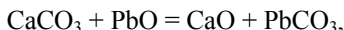


90. (5/1-97). В вакуумированный сосуд объемом 32,8 л поместили по 1 молю  $\text{CaO}$  и  $\text{PbCO}_3$  и нагрели до 800 К. Найти равновесный состав ( $P_{\text{CO}_2}$ , атм и количества твердых компонентов, моль), если известна температурная зависимость констант равновесия  $K_p$  для процессов:



Как изменится равновесный состав системы, если вместо  $\text{CaO}$  взять 1 моль  $\text{CaCO}_3$ , а вместо  $\text{PbCO}_3$  – 1 моль  $\text{PbO}$ ?

Оценить, при каких температурах возможна твердофазная реакция



если известно, что указанные оксиды и карбонаты не образуют твердых растворов.

91. (4/1-03). В исходно вакуумированный герметичный термостатированный сосуд с поршнем, под которым поддерживается постоянное давление 1 атм, поместили по 1 молю твердых веществ А и С, способных к разложению по реакциям:

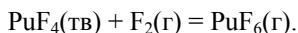


Известно, что вещества В и D способны реагировать в газовой фазе по реакции



Определить состав (в молях) равновесной газовой смеси под поршнем. Как изменится ответ, если в сосуде под поршнем исходно находился также инертный газ под давлением 1 атм?

92. (4/1-00). В химических циклах переработки плутония используется перевод этого элемента в газообразное соединение по реакции с молекулярным фтором при 300 °С:



Каков равновесный состав (мол. %) газа после прохождения такой реакции, если общее давление газа 1 бар, а значение  $K_p = 26,6 \cdot 10^{-4}$ ? Сколько молей  $\text{F}_2$  необходимо ввести в реактор для получения 1 г  $\text{PuF}_6$  в этих условиях? Атомная масса Pu – 244, F – 19.

93. (6/1-00). В адиабатической оболочке при 980 К и давлении 1 бар находится 1 моль кристаллического вещества А, для которого в определенных условиях возможно превращение в кристаллическое вещество В. Стандартные энергии Гиббса этих веществ, не способных к образованию твердых растворов, описываются уравнениями

$$G_A = 81000 - 25T - 25T \ln T,$$

$$G_B = 80000 - 24T - 25T \ln T.$$

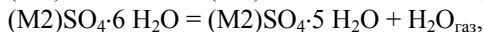
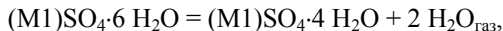
Опишите равновесное состояние системы (температуру и равновесный состав).

94. (3/1-02). Стандартная энергия реакции дегидратации соли  $\text{MX}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв}) = \text{MX}_2(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ})$  описывается уравнением

$$\Delta_r G^\circ = 36170,7 - 68,514 T, \text{ Дж/моль.}$$

В первый реакционный сосуд помещают 1 моль моногидрата и 1 моль безводной соли, во второй – 1,2 моля безводной соли. Сосуды соединяют трубкой и нагревают: первый – до температуры 500 К, второй – до температуры 490 К. Кроме того, обе формы соли во втором сосуде механически сжимают до давления 500 бар. Общий объем газовой фазы, не занятой реагентами, равен 0,12 л. Молярные объемы безводной формы соли и моногидрата равны 40,02 см<sup>3</sup> и 56,89 см<sup>3</sup> соответственно. Опишите конечное состояние системы.

95. (6/1-01). Кристаллогидраты  $(\text{M}1)\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{M}2)\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  способны к дегидратации:



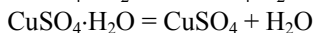
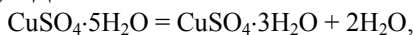
где M1 и M2 – двухвалентные металлы. Константы равновесий (1) и (2) в области температур 400 – 600 К описываются уравнениями:

$$K_{p1} = 156,00 - 77980/T, \text{ бар}^2,$$

$$K_{p2} = 191,00 - 95450/T, \text{ бар.}$$

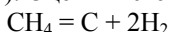
В сосуд объемом 8 л при  $T = 500 \text{ К}$  поместили оба кристаллогидрата в равных количествах 0,01 моля. Опишите равновесное состояние.

96. (4/2-00).\* Для систем



давление насыщенного пара при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  равно соответственно 47, 30 и 4,4 торр. В герметичный сосуд небольшого объема поместили 1 моль безводного сульфата меди, откачали и затем стали вводить пары воды при данной температуре. Нарисовать зависимость давления паров воды в системе от количества введенных молей воды. Пояснить приведенный рисунок.

97. (2/Э-97). Оценить степень диссоциации метана в реакции



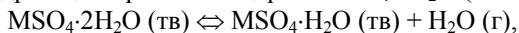
при общем давлении 1 атм и температурах 300, 600, 900 и 1200 К, если известны следующие термодинамические параметры:

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C_{p, 298}$ , Дж/(моль·К)
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,19		35,7
С (графит)	0	5,74	2,265	8,5
С (алмаз)	-1,828	2,368	3,515	
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52		24,6

98. (1/Э-07). В проточный реактор подают метан со скоростью 360 моль/час, в реакторе протекает реакция разложения метана до графита и водорода при давлении 1 атм. Обогрев потока метана и реактора осуществляют при помощи хорошо термоизолированной электропечи. Какую мощность нагрева необходимо поддерживать, чтобы на выходе газ содержал более 90 % H<sub>2</sub>? При оценке используйте данные предыдущей задачи (2/Э-97) и полагайте, что реакция разложения метана протекает до равновесия, а теплоемкости веществ не зависят от температуры.

99. (3/Э-97). Основываясь на данных предыдущей задачи (2/Э-97 и 1/Э-07), вывести уравнение P-T кривой сосуществования графита и алмаза. При каких условиях алмаз можно получать прямо из метана?

100. (2/1-95). Константы равновесия последовательной термической дегидратации кристаллогидрата  $\text{MSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (М - металл)



описываются уравнениями

$$\lg K_{P1} = 11,0 - 12 \cdot 10^3/T,$$

$$\lg K_{P2} = 14,0 - 15 \cdot 10^3/T.$$

Возможно ли достичь состояния, в котором равновесно сосуществуют все три формы соли, если в начале процесса в сухую герметически закупориваемую колбу объемом 10 л вносится 0,005 моля соли в виде дигидрата?

101. (6/1-98). Карбонат кальция в природе существует в двух кристаллических модификациях – кальцит и арагонит. Найдите уравнение кривой сосуществования обеих модификаций, если из справочников известно, что

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p, 298}^\circ$ , Дж/моль·К
Кальцит	-1206,8	91,7	82
арагонит	-1207,0	88,0	82
CaO	-635,1	38,1	42
CO <sub>2</sub>	-393,5	213,7	37

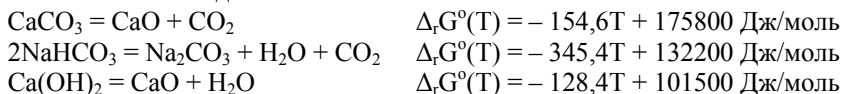
Какая из этих модификаций наиболее устойчива при  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ бар}$ ? Устойчив ли карбонат кальция к разложению в этих условиях на CaO и CO<sub>2</sub>, если он находится в сухом воздухе с содержанием CO<sub>2</sub> 0,5 об. %? При какой температуре он начнет разлагаться при сохранении давления воздуха на уровне 1 бар? Молекулярная масса карбоната кальция равна 100,1.

102. (6/Э-94). 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<sub>3</sub> могут сосуществовать? Известно, что плотность арагонита 2,93 г/см<sup>3</sup>, а кальцита – 2,71 г/см<sup>3</sup>.

103. (5/1-99). Определите направление реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 700 \text{ K}$ ,  $P(\text{H}_2) = 0,1 \text{ атм}$ ,  $P(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ атм}$ .

	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/моль·К	$C_p^\circ_{298}$ , Дж/моль·К	$\rho_{298}$ , г/см <sup>3</sup>	М, г
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-882,16	87,45	103,76	5,25	159,69
Fe	0	27,15	24,98	7,874	55,85
H <sub>2</sub>	0	130,52	28,83	—	2
H <sub>2</sub> O (г)	-241,83	188,84	33,61	—	18

104. (6/1-06). Система состоит из двух замкнутых резервуаров, соединенных небольшой трубкой. Систему вакуумировали, в резервуар (1) поместили 1 моль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и нагрели до 400 К, а в резервуар (2) – 2 моля CaCO<sub>3</sub>. Парциальное давление паров воды поддерживается равным 1 бар. Объем, не занятый твердыми веществами, в каждом из резервуаров составляет 5 л. Оценить, при какой минимальной температуре резервуара (2) возможно получение питьевой соды.

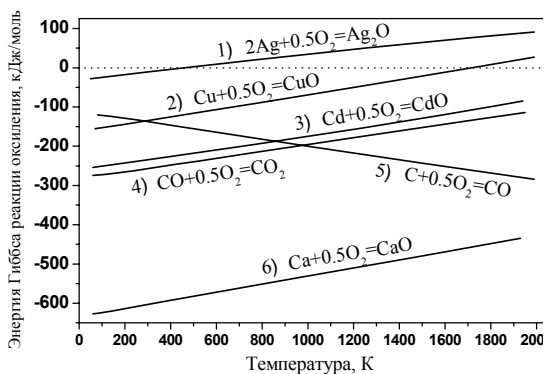


105. (5/1-05). Известно, что при прокалке на воздухе при высоких температурах оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> восстанавливается до CoO. Оценить температуру протекания этого процесса на воздухе, если известны следующие величины, при оценке не учитывать зависимость теплоемкости от температуры.

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К
Оксид кобальта Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-910,0	114,4	123,1
Оксид кобальта CoO	-237,8	52,83	55,0
Кислород O <sub>2</sub>	0	205,0	28,9

106. (3/1-07). Для окисления окиси углерода при 600 °С в реактор загрузили 0,6 моля магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1,5 моля СО и 0,5 моля СО<sub>2</sub>. Процесс  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$ , проведенный при постоянном давлении  $5 \cdot 10^4$  Па, завершился получением равновесного газового раствора, средний молекулярный вес которого оказался равным 36,56. Определите константу равновесия и количество оставшегося магнетита.

107. (2/1-07).\* Зависимости  $\Delta_f G^0(T)$  реакций окисления ряда металлов, графита и СО (диаграммы Эллингхэма) приведены на рисунке.



Определите: 1) при какой  $T$  и какие металлы могут самопроизвольно восстанавливаться из соответствующих оксидов; 2) при какой  $T$  и какие металлы можно восстановить монооксидом углерода; 3) при какой  $T$  и какие металлы можно восстановить графитом? Парциальные давления

всех газообразных веществ считать равными 1 атм.

108. (6/1-07). 50 тыс. лет назад на месте современной Аризонской пустыни упал метеорит весом 300 тыс. тонн, а в 1962 году в образовавшемся кратере обнаружили ранее не известную форму  $\text{SiO}_2$ . Используя данные таблицы, предположите, какую кристаллическую фазу  $\text{SiO}_2$  нашли в кратере, если при столкновении метеорита с Землей при столкновении метеорита с Землей давление достигало  $1,6 \cdot 10^5$  атм, а температура –  $1300^\circ\text{C}$ ;  $M_{\text{SiO}_2} = 60$  г/моль.

Модификация $\text{SiO}_2$	Плотность, $\text{г/см}^3$	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , $C_p^0$ , Дж/моль/К	
			$S_{298}^0$	$C_p^0$
$\alpha$ -кварц	2,655	-910,7	41,5	44,6
Тридимит	2,30	-905,2	41,84	44,43
Кристобаллит	2,33	-908,0	42,6	44,56
Коэсит	3,01	-905,9	40,4	45,39
СТИШОВИТ	4,35	-861,5	27,8	42,97

109. (6/1-08). Раздельное окисление СО водяным паром проводят следующим образом. В сосуд, содержащий 2 моля  $\text{H}_2\text{O}$  при 1 атм, помещают порошок металлического Ni 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, в которых поддерживают постоянную температуру 600 К. Найти состав смесей в обоих сосудах после 50-ти повторных циклов. Известны константы равновесия реакций при  $T = 600$  К:



$$M_{\text{Ni}} = 58,69 \text{ г/моль}$$

### 3. Химическое равновесие в гетерогенных системах

#### 3.1. 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.

#### 3.2. 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

#### 3.3. Равновесия «жидкость – пар» «жидкость – жидкость» 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. Равновесие «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).

#### 3.4. Равновесия «жидкость – твердое тело» в двух- и многокомпонентных системах

Основные типы диаграмм равновесия двухкомпонентных систем «жидкость – твердое тело». Уравнение Шрёдера. Литостатическое давление, сила кристаллизации. Коллигативные свойства: эбуллиоскопия, криоскопия, осмос. Равновесия в системах с клатратами (на примере газовых гидратов). Некоторые представления о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах.

#### 3.5. Осмос

### 3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

110. (1/2-00). \* Зависимость температуры плавления Sn от давления (в бар) передается выражением  $t(^{\circ}\text{C}) = 231,8 + 0,0032(P-1)$ . Найти плотность твердого олова  $\rho_{\text{тв}}$ , учитывая, что  $Q_{\text{пл}} = 7,2$  кДж/моль и  $\rho_{\text{ж}} = 6,988$  г/см<sup>3</sup>. Молекулярная масса олова 119.
111. (1/2-05). При 1 бар, 125<sup>o</sup>C твердые модификации селен (1) и селен (2) равновесно сосуществуют. Энтропии Se(1) и Se(2) равны соответственно 31 и 42 Дж/К·моль. Полагая теплоемкости этих двух фаз равными, вычислить изменения энергии Гиббса при переходе Se(1)  $\rightarrow$  Se(2) при 25<sup>o</sup> C. Какая фаза селена устойчива при 25<sup>o</sup> C: Se(1) или Se(2)?
112. (2/2-06). При давлении 1 атм довели температуру 1 моля кристаллического нафталина до температуры плавления. Какое количество тепла необходимо подвести извне для перевода полученного нафталина в жидкое состояние? Известно, что температура плавления нафталина зависит от давления ( $P$ , атм) следующим образом:  
 $t, ^{\circ}\text{C} = 79,8 + 0,0373 \cdot P + 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot P^2$ .  
Разность мольных объемов жидкого и твердого нафталина равна  $\Delta V = 18,69$  см<sup>3</sup>/моль.
113. (3/2-97). Давление насыщенного пара (бар) над жидким йодом описывается температурной зависимостью  
 $\lg P = -3212/T - 5,193 \lg T + 23,705$ .  
Найти теплоемкость газообразного йода, если теплоемкость жидкого йода при температуре кипения 114 <sup>o</sup>C равна 80,26 Дж/моль·К.
114. (3/Э-01). Давление пара ртути выражается уравнением  
 $\lg(P/\text{торр}) = -3328/T - 0,848 \lg T + 10,53$ .  
Определить теплоту испарения ртути при температуре кипения (356,66 <sup>o</sup>C) и удельную теплоемкость жидкой ртути.
115. (1/2-08). Зависимости давления насыщенного пара для твердой и жидкой муравьиной кислоты (в мм рт. ст.) от температуры выражаются уравнениями:  $\lg P_{\text{тв}} = 12,486 - \frac{3160}{T}$ ,  $\lg P_{\text{ж}} = 7,484 - \frac{1860}{T}$ .

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

116. (3/Э-08). 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.

117. (2/2-03). По мотивам книги Роберта Хайнлайна «Фермер в небе»: «Во время полета давление было десять фунтов; теперь капитан Хэтти спустила его до трех, то есть до нормального давления на Ганимеди. Ясно, что трех фунтов кислорода вполне достаточно для жизни; на Земле его, кстати, не больше – остальные двенадцать фунтов приходится на долю азота. Но когда давление падает так внезапно, вы начинаете судорожно хватать ртом воздух...».

Ганимед – спутник Юпитера, сила тяжести ~ 1/3 земной.

Удастся ли колонистам планеты Ганимед сварить куриное яйцо? Если нет, предложите свой способ, используя подручные средства. Ответ обоснуйте. Температура денатурации белка 62 °С.

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	69,95	75,3
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	188,84	33,6

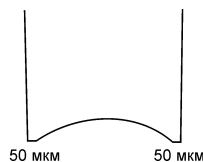
118. (2/2-04). Можно ли высушить белье при температуре -10° С в зимнем приморском городе на открытом воздухе? В этом городе при -10° С влажность воздуха, приведенная в виде давления насыщенных паров воды, колеблется в интервале 2,00 – 2,10 торр. Известно, что:

- белье всегда «замерзает» при указанной температуре;
- изменение энергии Гиббса для процесса H<sub>2</sub>O(ж., -10 °С) → H<sub>2</sub>O(тв., -10 °С) составляет -212,4 Дж/моль;
- при -10 °С равновесное давление насыщенных паров над жидкой водой равно 2,149 торр.

119. (1/2-01). Сколько тонн воды может испариться с 1 км<sup>2</sup> влажной земли в ясный безветренный летний день, если считать, что лимитирующий фактор – поступление солнечного тепла, которое составляет в среднем 4,18 Дж/(с·см<sup>2</sup>) в течение 8-часового дня?

Какой минимальный объем воздуха нужен, чтобы вместить это количество воды при температуре почвы и воздуха 25 °С? Давление насыщенного пара воды при 11,3 °С равно 10 торр, а теплота испарения 2433 Дж/г.

120. (3/Э-06). Коньки, заточенные «под желобок», имеют толщину острия лезвия около 50 мкм. Оцените температуру плавления льда под спортсменом весом 70 кг на коньках длиной 30 см. Плотность воды 1 г/см<sup>3</sup>, льда – 0,9 г/см<sup>3</sup>. Молекулярная масса воды 18 г/моль.



121. (6/2-01). Оцените температуру, при которой максимальна плотность насыщенных паров серы  $T_{\text{кип}}(\text{S}) = 444.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кр}}(\text{S}) = 1040 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\Delta_{\text{исп}}H = 2200 \text{ кал/моль}$ . Считать, что  $\Delta_{\text{исп}}H$  не зависит от температуры, а вещество в газовой фазе подчиняется уравнению состояния идеального газа.

122. (5/Э-97). Состояние воды в широком диапазоне температур и давлений достаточно хорошо описывается уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad a = 5,46 \cdot 10^{-6} \text{ м}^6 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}, \quad b = 31 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Оценить по этим данным параметры критического состояния воды ( $P_{\text{к}}$ ,  $T_{\text{к}}$ ,  $V_{\text{к}}$ ). Какой термодинамической вариантностью характеризуется эта точка?

### 3.2. Фазовые равновесия в двух- и многокомпонентных системах

123. (2/2-96). Какова термодинамическая вариантность системы, содержащей  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CO}_2$  при условии, что:
- химического взаимодействия компонентов не происходит (химическое равновесие “отключено”);
  - химическое равновесие возможно без ограничений на состав системы;
  - как б), однако твердые фазы могут дополнительно подвергаться действию большого механического давления.
124. (1/2-04). Определить число степеней свободы (вариантность) системы:  $A_{\text{тв}} + \text{раствор } A \text{ жидкости } B$ . Как изменится вариантность системы,

если она находится в равновесии со своей газовой фазой? Как изменится вариантность системы, если в растворе вещество А частично распадается на ионы по реакции  $A \rightarrow X^+ + Y^-$ ?

125. (4/Э-94). В закрытом лабораторном эксикаторе были оставлены два открытых стакана, один – с водным раствором HCl, другой – с водным раствором NaOH. Что произойдет, если в эксикаторе установится термодинамическое равновесие? Ответ обоснуйте. Как изменится ответ, если эксикатор предварительно вакуумирован?
126. (6/П-94,99). В герметично закрываемый сосуд поместили стакан А с 4 молями чистой воды, стакан В с 6 г сахарозы в 2 молях воды и стакан С с 12 г сахарозы в 3 молях воды. Определите состав равновесной системы при 310 К, допустив, что объем газовой фазы пренебрежимо мал. Изменится ли состав равновесной системы, если в сосуд вносится дополнительно 0,75 моля минерального адсорбента, не образующего водорастворимых соединений, но способного связывать воду в стехиометрическом соотношении 1 : 2?
127. (5/Э-96). В откачанном эксикаторе небольшого объема находится стакан с разбавленным водным раствором NaCl. Сколько термодинамических степеней свободы имеет такая система? Как изменится ответ, если в стакане будет разбавленный водный раствор глюкозы? Как изменятся ответы, если эксикаторы не были предварительно откачаны?
128. (2/2-96). В термостатированный эксикатор при температуре 330 К помещают три стакана А, В, С объемом 75 мл, содержащие соответственно:
- А: 1 г NaCl в 25 мл воды,
  - В: 0,5 г NaCl и 0,5 г AgCl в 25 мл воды,
  - С: 1 г NaCl в 50 мл воды.
- Как будет выглядеть система при достижении равновесия? Сколькими степенями свободы обладает система? Объемом газовой фазы можно пренебречь.
129. (4/Э-00). Плотность 60 %-го (вес. %) водного раствора метилового спирта при 293 К равна  $0,8946 \text{ г/см}^3$ . Парциальный мольный объем воды в этом растворе равен  $16,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Определить парциальный мольный объем спирта в данном растворе.

130. (2/2-05). В таблице приведена зависимость удельной теплоемкости водного раствора KCl в зависимости от концентрации при 18 °С. Оцените парциальные молярные теплоемкости компонентов раствора при  $m = 1,11$ .

$C_p$ , Дж/(г*К) при концентрации KCl $m$ , моль/кг H <sub>2</sub> O			
M	2,22	1,11	0,555
$C_p$	3,46	3,78	3,97

131. (5/2-03). Рассчитайте КПД адсорбционной установки выделения кислорода из воздуха, если ее производительность составляет 0,5 м<sup>3</sup> O<sub>2</sub> / час при T = 25 °С и стандартном давлении, а потребляемая мощность 1,1 кВт. Содержание кислорода в воздухе 21 об.%. При решении задачи предположить, что кислород полностью отделяется от остальных газов.
132. (3/Э-95). Какую минимальную работу следует затратить на извлечение одного моля первого вещества из 10 молей идеальной смеси четырех веществ с молярными долями 0,1, 0,4, 0,3 и 0,2 соответственно.
133. (4/Э-96). Парциальные давления паров бензола и толуола над идеальным эквимольным раствором составляют при 25 С 48 и 15 торр соответственно.
- При каком составе раствора (в мол. долях) раствор будет кипеть при T = 25 °С и p = 75 торр?
  - Какую минимальную работу необходимо затратить для разделения 1 моля паровой фазы над раствором “а” на исходные компоненты?
  - Возможно ли кипение раствора бензол-толуол при 25 °С и 100 торр; при 60 °С и 500 торр?
- Известно, что при 25 °С для бензола и толуола соответственно  $\Delta H_{пл} = 9,9$  и  $6,64$  кДж/моль,  $\Delta H_{исп} = 33,85$  и  $38,1$  кДж/моль
134. (1/2-06). Этанол и метанол при смешении образуют раствор, близкий к идеальному. При 20 °С давление пара над чистым этанолом равно 44,5 торр, а над чистым метанолом – 88,7 торр. Рассчитайте давление пара над 50 % (вес.) раствором, а также состав пара над этим раствором при 20 °С. Определите минимальную работу, необходимую для разделения одного моля паровой фазы на исходные компоненты?

135. (1/2-98). Стандартные теплоты и нормальные температуры кипения бензола и воды равны 33,90 и 44,02 кДж/моль и 80 и 100 °С соответственно. Определить равновесный состав пара (в мольных долях) над бинарной смесью указанных взаимно несмешивающихся веществ при 73 °С. Для приготовления смеси взяты 0,25 моля бензола и 0,45 моля воды.
136. (1/2-02). Смесь метилкарбинола и воды при атмосферном давлении кипит при 87 °С. Теплоты испарения чистых компонентов составляют  $\Delta_{исп} H^0_{H_2O} = 40,66$  кДж/моль и  $\Delta_{исп} H^0_{C_2H_5OH} = 42,3$  кДж/моль. Температура кипения чистого метилкарбинола 78 °С. Найти состав жидкой смеси в мольных долях. Раствор считать идеальным. Чему равна вариантность системы в точке кипения?
137. (2/2-99). Равновесная система представлена газовой фазой и кристаллическими *p*-бензохиноном и антраценом, помещенными в насыщенный раствор этих веществ в гексане. Какова вариантность системы? Как изменится давление насыщенных паров *p*-бензохинона, если к исходной системе добавить кристаллическую бензойную кислоту: состояние насыщения по бензойной кислоте (случай I) не будет, или (случай II) будет достигнуто? Обоснуйте ответы.
138. (3/2-06). При температуре 298 К давления насыщенных паров над кристаллическими *d*-камфорой и нафталином равны 0,328 и 0,0857 торр соответственно. Приготовлен насыщенный раствор указанных веществ в метиловом спирте таким образом, что в нерастворенном осадке содержится 0,05 моля *d*-камфоры и 0,01 моля нафталина, а мольные доли этих веществ в насыщенном растворе равны 0,32 и 0,08. Определите отношение давлений насыщенных паров этих веществ над полученным раствором. Как изменится отношение давлений, если количество нерастворенной камфоры уменьшить до 0,01 моля. Какова вариантность равновесной системы, представленной газовой фазой и насыщенным раствором?
139. (4/2-99). Определите состав пара и жидкости смеси SnCl<sub>4</sub>-CCl<sub>4</sub>, образующих совершенный раствор, при давлении 1 бар и температуре 100 °С, при которой давление насыщенных паров чистых SnCl<sub>4</sub> и CCl<sub>4</sub> равны 497 и 1450 торр соответственно.



Температура кипения при  $P = 1$  бар для  $\text{SnCl}_4$  составляет  $114^\circ\text{C}$ , а для  $\text{CCl}_4 - 77^\circ\text{C}$ .

Построить схематично диаграммы состояния в координатах  $P$ - $x$ ;  $T$ - $x$ , указав точки, по которым диаграмма строилась.

140. (5/2-94). Газовые гидраты (например, метана) представляют собой твердые соединения, в которых гидратообразователь (например, метан) входит в “правильные” плоскости, образуемые молекулами воды. Полагая, что молекулы метана могут равновероятно войти в любую из этих плоскостей, которые до этого являлись пустыми, рассчитайте мольную энтропию гидратированного метана, связанную с гидратообразованием, в зависимости от степени заполнения,  $\theta$ , газового гидрата метаном. Для простоты считать, что предельный состав газового гидрата соответствует формуле  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
141. (1/3-94). Равновесное давление метана над жидким метаном составляет 25 атм при  $-110^\circ\text{C}$  и 11,8 атм при  $-120^\circ\text{C}$ . Оцените растворимость метана в идеальном растворителе при  $25^\circ\text{C}$  и парциальном давлением 1 атм.
142. (2/2-01). При  $40^\circ\text{C}$  растворимость воды в анилине и анилина в воде равны 5 вес. %. Оценить нормированные на чистый компонент коэффициенты активности компонентов в данных растворах. Каким будет давление пара воды над системой, содержащей 3 моля воды и 3 моля анилина, если давление пара над чистой водой при этой температуре равно 55,3 торр.
143. (4/Э-02). В препаративной практике органической химии нередко перед разделением смеси нерастворимых в воде органических веществ методом перегонки в смесь добавляют воду. Поясните результат и полезность этого приема, приведя соответствующие диаграммы.
144. (3/Э-07). Рассчитайте фазовую диаграмму «температура-состав» системы вода-бромбензол, компоненты которой не смешиваются в жидком состоянии, при общем давлении в системе 760 торр. Сколько грамм воды потребуется для перегонки 1 моля  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ?  
 $\ln P_{\text{H}_2\text{O}}^0 (\text{торр}) = -5013,5/T + 20,074$ ,  
 $\ln P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}^0 (\text{торр}) = -4761,6/T + 17,727$ ,  
Атомная масса  $\text{Br} = 79,9$ .

145. (5/2-99). Оценить растворимость шестифтористого урана (в граммах) при 30 °С в 1000 мл жидкого растворителя ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ , м.в. 156), если давление пара над твердым и жидким  $\text{UF}_6$  даются уравнениями:
- $$\lg P_{\text{тв}}(\text{торр}) = 10,648 - 2559,5 \cdot T^{-1},$$
- $$\lg P_{\text{ж}}(\text{торр}) = 7,54 - 1511,3 \cdot T^{-1},$$
- $$t_{\text{пл}}(\text{UF}_6) = 64 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ атомная масса U } 238.$$
146. (4/2-08). 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?
147. (3/2-04). Для двухкомпонентного раствора молярная энергия Гиббса смешения имеет вид  $\Delta G^M = RT [x_A \ln \alpha x_A + x_B \ln \alpha x_B]$ , где  $\alpha = 650 \text{ Дж/моль}$ . Молярная теплоемкость этого раствора описывается уравнением  $c_p = 24,85 + 1,5x_B \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$  и практически не зависит от температуры. Смешивают вещества А (4 моля) и В (6 молей), взятые при температуре 20 °С. Определите температуру полученного раствора.
148. (2/2-98). Термодинамический потенциал для моля твердого раствора железо-кремний описывается выражением
- $$G = x_{\text{Fe}} \mu_{\text{Fe}}^0 + x_{\text{Si}} \mu_{\text{Si}}^0 + RT(x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}} + x_{\text{Si}} \ln x_{\text{Si}}) - 167000 x_{\text{Fe}} x_{\text{Si}}.$$
- Найти выражение для химических потенциалов отдельных компонентов.
149. (2/2-95). На океаническом дне вблизи вулканических зон вода представляет собой насыщенный раствор углекислого газа. Оценить, какой объем углекислого газа выделится из 1 л такой воды при ее подъеме с глубины 5 км, где она находилась при температуре 10 °С. Считать, что раствор является идеальным, в то время как коэффициент летучести углекислого газа на указанной глубине равен 0,4. Коэффициент Генри для углекислого газа в морской воде принять равным  $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль CO}_2 / (1000 \text{ г H}_2\text{O} \cdot \text{бар})$ .
150. (6/2-02). Полагая, что существует равновесие между атмосферным кислородом и кислородом, растворенным в морской воде, оценить равновесную концентрацию кислорода в Марианской впадине

(13 км), если давление  $O_2$  над поверхностью воды составляет 20 % от атмосферного. Температура воды во впадине  $2\text{ }^\circ\text{C}$ . Изменением температуры с глубиной и изменением мольного объема жидкого  $O_2$  при повышении давления пренебречь. Константа Генри для кислорода при указанной температуре  $K_r = 3,74 \cdot 10^{-5}\text{ атм}^{-1}$ . Плотность жидкого кислорода принять равной  $0,1\text{ г/см}^3$ .

151. (4/Э-08) Коэффициенты активности  $\gamma_i$  компонент бинарного раствора описываются уравнениями типа

$$\ln(\gamma_i) = b_i/T, \text{ где } b_1 = 35 \text{ и } b_2 = 65.$$

Приготовлен эквимольный раствор. Рассчитайте молярную энтропию и молярную энтальпию смешения. Определите температуру полученного раствора, приняв исходную температуру обеих компонент (до смешения) равной  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Известно, что молярная теплоемкость  $c_p$  бинарного эквимольного раствора постоянна и равна  $5R$ .

152. (4/2-07). Зависимость коэффициента активности вещества А от состава бинарного жидкого раствора, образованного веществами А и В, описывается уравнением

$$\ln \gamma_A = ax_B^2 + bx_B^3.$$

Определите значения констант Генри для веществ А и В в бинарной системе А-В, если известны давления насыщенных паров над чистыми компонентами.

153. (4/2-03).\* Равновесное давление пара над сконденсированным газом В равно 38 бар при  $22\text{ }^\circ\text{C}$ . Зависимость коэффициента активности нелетучего растворителя А от состава бинарного жидкого раствора, образованного веществами А и В, при этой температуре описывается уравнением  $\ln \gamma_A = -0,1x_B^2 - 0,8x_B^3$ . Определите численное значение константы Генри. Определите состав раствора, находящегося в равновесии с газом В, если парциальное давление последнего равно 76 торр.

154. (4/2-06). Для расплава  $PbBr_2$  (компонент 1,  $t_{пл} = 373\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $ZnBr_2$  (компонент 2,  $t_{пл} = 392\text{ }^\circ\text{C}$ ) при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  зависимость коэффициента активности  $\gamma_1$  от состава имеет вид  $\ln \gamma_1 = 0,40 x_2^4$ . Предложите методику приготовления расплава, для которого  $\gamma_1 = \gamma_2$ .

155. (6/2-04). Зависимость мольной энергии Гиббса смешения жидких веществ А и В от состава раствора имеет вид

$$\Delta G^M = RT [\alpha x_A x_B + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B].$$

Равновесный пар над эквимолярным раствором этих веществ содержит 20 мольных процентов компонента А, при этом парциальное давление А равно 50 торр. Зная, что давление пара чистого компонента А равно 200 торр, определите константу Генри для компонента В.

156. (4/Э-97). Коэффициент активности бензола ( $\gamma_1$ ) в смеси с н-бутилсебацанатом можно рассчитать по уравнению:

$$\ln \gamma_1 = ax_2^2 + cx_2^3,$$

где  $a = -1,816$ ;  $c = -0,950$ ;  $x_2$  – мольная доля н-бутилсебацаната. Рассчитать коэффициент активности н-бутилсебацаната в смеси, в которой его мольная доля составляет 0,1.

157. (7/П-02). Система содержит 1 моль вещества А и 1 моль вещества В. Известно, что выражение коэффициента активности вещества А для раствора В в А имеет вид

$$\ln(\gamma_A) = -2\{x_B + \ln(1 - x_B)\}.$$

Найти равновесное состояние системы (состав сосуществующих фаз), если известно, что в системе газообразные и твердые фазы отсутствуют.

158. (2/2-08). Известно, что парциальный мольный объем  $K_2SO_4$  в водном растворе при  $25^\circ C$  описывается уравнением

$$\bar{V}_2 \text{ (см}^3 \text{ моль}^{-1}\text{)} = 32,28 + 18,216 m^{1/2},$$

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

159. (3/2-01). Для бинарного раствора зависимость давления насыщенного пара одного из компонентов от состава раствора описывается уравнением

$$P_1 = P_1^o x_1 \exp(bx_2^3).$$

Найти работу, которую необходимо совершить для извлечения одного моля второго компонента из очень большого количества эквимолярного раствора при температуре 300 К и  $b = 0,1$ .

160. (1/2-99). Смешение 1 моля вещества А и 9 молей вещества В, проведенное при 298 К, сопровождалось выделением 1800 Дж тепла. Определите минимальную работу, необходимую для разделения одного моля гомогенного эквимольного раствора указанных веществ, если известно, что разделение проводится при 320 К, а коэффициенты активности и мольные доли индивидуальных компонент связаны соотношением  $\gamma_A^{x_A} \gamma_B^{x_B} = e^{\alpha_A x_B}$ .

161. (3/2-05).\* Найти работу разделения эквимольной бинарной неидеальной смеси на чистые компоненты при 298 К и атмосферном давлении, если известно, что логарифм коэффициента активности  $\gamma_1$  для этой смеси зависит от состава согласно уравнению:

$$\ln \gamma_1 = b_1 x_2^2 + c_1 x_2^3, \text{ где } b_1 = 0,5, c_1 = 1.$$

162. (3/2-00). Зависимость давления насыщенного пара чистой жидкой меди (в бар) от температуры описывается уравнением

$$\lg P^o = -16050/T + 5,666.$$

Определить парциальную мольную теплоту растворения меди при 1823 К в растворе Fe-Cu (концентрация меди 89,5 мол. %, свойства раствора близки к регулярным), если давление насыщенного пара меди над этим раствором равно  $6,74 \cdot 10^{-4}$  бар.

163. (4/Э-98). Экспериментально установлено, что парциальные давления паров углеводорода А ( $P_A$ , бар) и углеводорода В ( $P_B$ , бар) над бинарным раствором этих компонент при температуре 310 К описываются уравнениями:

$$\ln(P_A) = -1,67 + \ln(x_A) + x_B^2(1 + 2x_B)$$

$$\ln(P_B) = -2,04 + \ln(x_B) + 2x_A^2(1 - x_B)$$

где  $x_A$  и  $x_B$  – мольные доли веществ А и В соответственно. Проверьте эти уравнения на взаимную согласованность.

164. (3/2-99). Азеотропическая точка типа «минимум» на фазовой диаграмме кипения двухкомпонентного раствора (раствор гомофазный) определена координатами  $t = 82,6$  °С,  $x_2 = 0,4$ . Для этой точки известны значения  $\gamma_{2ж} = 2,00$  и  $(\partial\gamma_{2ж}/\partial x_2) = 0,6$ . Определите парциальные давления компонент над кипящим азеотропом. Определите значения  $\gamma_{1ж}$  и  $(\partial\gamma_{1ж}/\partial x_1)$  в азеотропической точке. Известны давления насыщенных паров и теплоты кипения индивидуальных веществ при  $t = 82,6$  °С:  $P_{01}^o = 760$  торр,  $P_{02}^o = 380$  торр,  $\Delta H_1^o = 8,64$  кДж/моль,  $\Delta H_2^o = 10,12$  кДж/моль.

165. (3/2-03). Сероуглерод и хлористый метилен при содержании  $\text{CS}_2$  35 вес. % образуют азеотропную смесь с температурой кипения  $35,7^\circ\text{C}$ . Найти коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе. Газовую фазу считать идеальной.

	Температура кипения при давлении насыщенного пара, $^\circ\text{C}$	
	400 мм. рт. ст.	760 мм. рт. ст.
$\text{CS}_2$	28,0	46,2
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	22,8	40,0

166. (2/2-02). Реагенты А (“1”) и В (“2”) образуют регулярный раствор, в котором  $\ln \gamma_1 = 1,083x_2^2$ . Найти возможный состав раствора и коэффициенты активности компонентов, если известно, что при смешении поглотилось  $\bar{H}^M = 430$  Дж/моль тепла.  $T = 298$  К. Какое максимальное количество теплоты может поглотиться при смешении А и В?
167. (5/2-01). В водном растворе уксусная кислота существует в мономерной форме, а в неполярных жидкостях (как бензол) – в форме димеров. Показать, что для коэффициента  $K$  распределения кислоты между водой и бензолом справедливо выражение  $K = (x_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H в H}_2\text{O}}^2) / (x_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H в C}_2\text{H}_6})$ , где  $x$  – мольная доля уксусной кислоты в соответствующем растворителе. Сколько термодинамических степеней свободы имеет система, состоящая из растворов кислоты в бензоле и воде и газовой фазы над ними? Растворы считать близкими к идеальным.
168. (3/2-96). Кипение системы из двух взаимно нерастворимых жидкостей характеризуется эффективным значением энтальпии испарения  $\Delta \bar{H}_{\text{эфф}} = RT^2 \ln(p_1 + p_2)$ , которое для некоторой системы оказалось равным 20 кДж/моль. Определить энтальпию испарения второй компоненты, если для первой компоненты известно, что энтальпия её испарения и её содержание в газовой фазе равны соответственно 15 кДж/моль и 80 %.
169. (4/2-96). Зависимость давления насыщенного пара некоторого углеводорода от температуры приведена в таблице

T, °C	-10	0	10	20	30
P, торр	40	85	200	500	1050

Его растворение в глицерине при 20 °С и давлении 50 торр приводит к получению раствора с мольной долей глицерина 0,95. Зависимость коэффициента активности глицерина от мольной доли углеводорода  $x$  описывается уравнением  $\ln \gamma_{\text{гл}} = ax^2$ . Определите значение коэффициента  $a$ .

170. (2/3-94). Парциальный мольный объем растворенного компонента в разбавленном растворе некоторого растворителя описывается уравнением  $V_2 = a + bm + cm^2$ , где  $m$  – мольная концентрация растворенного вещества,  $a$ ,  $b$ , и  $c$  – константы. Найдите парциальный мольный объем растворителя  $V_1$  как функцию  $m$ . Считать, что молекулярная масса растворителя  $M_1$  г/моль, а его плотность –  $\rho_1$  г/см<sup>3</sup>. Размерность мольных объемов – см<sup>3</sup>.

171. (3/2-95). Вычислить изменение молярной энтропии серебра  $\Delta \bar{S}_{Ag}^M$  при его растворении в золоте, если зависимость давления пара серебра над полученным раствором описывается уравнением

$$\lg P = -\frac{15250}{T} + 11,118,$$

в то время как зависимость давления насыщенного пара чистого серебра выражается уравнением:

$$\lg P^o = -\frac{16350}{T} + 12,805.$$

### 3.3. Фазовые равновесия «жидкость-пар» и «жидкость-жидкость» в двух- и многокомпонентных системах

172. (1/2-07) Азот медленно пропускают через раствор 3 г нелетучего вещества в 200 г бензола, а затем через чистый бензол. Через некоторое время вес раствора уменьшился на 2,154 г, а чистый бензол потерял в весе 0,016 г. Чему равен молекулярный вес растворенного вещества?

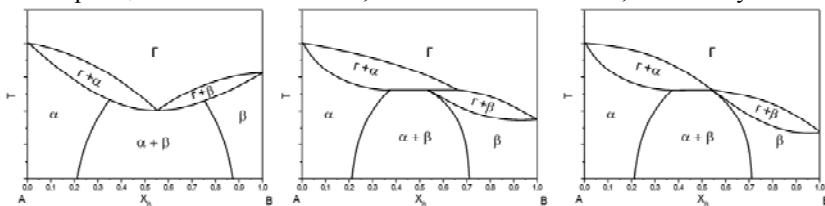
173. (4/Э-04). Оцените, при какой температуре кипит раствор 1,45 г дихлоруксусной кислоты в 56,9 г четыреххлористого углерода? А на самом деле точка кипения повышается на 0,52 К... Чем, по-вашему, объясняется расхождение с экспериментом?

	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/моль}^{-1}$	$M, \text{г/моль}^{-1}$
$\text{CCl}_4$	76,6	29,8	153,8
$\text{C}_2\text{HCl}_2\text{OON}$	194	48,2	128,9

174. (3/Э-94). Температура кипения диметилового эфира при давлении 1,01 бар составляет 25,2 °С. При растворении 10,94 г некоего нелетучего вещества в 100 г этого эфира давление пара эфира при 15,3 °С составило 0,598 бар. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества, если известно, что теплота испарения чистого эфира составляет 17,28 кДж/моль.

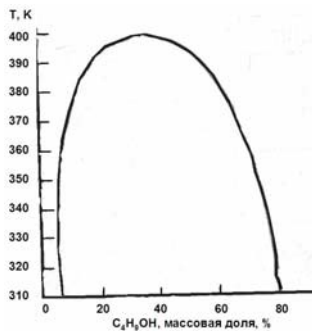
175. (1/2-95). Изобразить качественно фазовые диаграммы «давление – состав» и «температура кипения – состав» для смеси бромбензола с водой, которые нерастворимы друг в друге. Указать, чему соответствует каждая из областей нарисованных диаграмм. Сколько воды потребуется для перегонки 100 г бромбензола с водяным паром при 1 атм и 368,3 К, если парциальное давление воды при этом составляет 0,852 атм.

176. (6/2-05). Какие из представленных ниже диаграмм «газ – жидкость» принципиально возможны, а какие нет? Если нет, то почему?



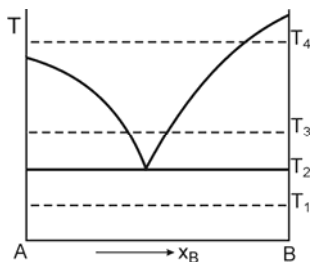
177. (3/2-08). На основании фазовой диаграмма «жидкость – пар» для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  оцените коэффициенты активности воды в сосуществующих фазах при 350 К. Каким будет давление пара воды над системой, содержащей 3 моля  $\text{H}_2\text{O}$  и 2° моля  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ?

$$\Delta H_{\text{испH}_2\text{O}}^0 = 40,66 \text{ кДж/моль}.$$

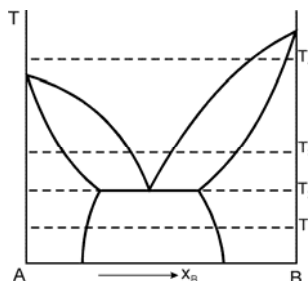




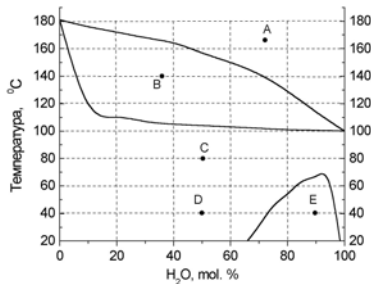
178. (2/Э-01). Дайте интерпретацию приведенной диаграмме фазового равновесия, полученной при анализе смесей двух веществ А и В, являющихся жидкостями при температуре  $T_1$ . Постройте ожидаемые диаграммы фазового равновесия в координатах Р-х при температурах  $T_1, T_2, T_3$  и  $T_4$ .



179. (5/2-97). Дайте интерпретацию приведенной диаграмме фазового равновесия, полученной при анализе смесей двух веществ А и В, являющихся жидкостями при температуре  $T_1$ . Постройте ожидаемые диаграммы фазового равновесия в координатах Р-Т при температурах  $T_1, T_2, T_3$  и  $T_4$ .



180. (4/2-05).\* На рисунке приведена диаграмма состояния «температура – состав» для системы «вода – фенол» при давлении 760 торр. Определите, какие и какого состава фазы присутствуют в системе в точках А – Е. Нарисуйте схематично диаграмму при  $P = 100$  торр. Для воды  $\Delta_{исп}H = 40,66$  кДж/моль ( $t_{кип} = 100^\circ\text{C}$ ).



Для фенола  $\Delta_{исп}H = 47,97$  кДж/моль ( $t_{кип} = 181,9^\circ\text{C}$ ).

181. (4/Э-05). Природа активного компонента Cu-Zn катализатора синтеза метанола вызывает много дискуссий. Одной из гипотез является образование Cu-Zn бронзы при обработке в восстановительной среде. Оценить равновесный состав металлических частиц катализатора  $\text{Cu}^0/\text{ZnO}$  после их обработки в токе смеси 0,1 %  $\text{H}_2\text{O}$  в водороде при атмосферном давлении и 500 К в предположении, что Cu-Zn бронза представляет собой идеальный раствор атомов цинка в металлической меди.

Процесс восстановления оксида цинка  $\text{ZnO} + \text{H}_2 = \text{Zn}^0 + \text{H}_2\text{O}$  при 500 К характеризуется  $\Delta_r S^0 = 57$  Дж/(моль К) и  $\Delta_r H^0 = 110$  кДж/моль.

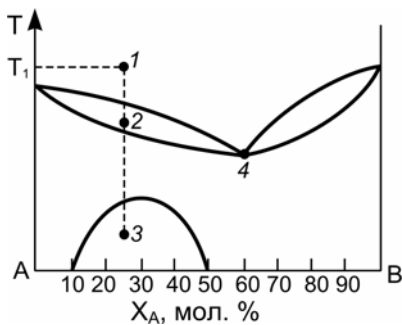
### 3.4. Равновесия «жидкость – твердое тело» в двух- и многокомпонентных системах

182. (6/2-95). Рассчитать изменение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха в ней при 1 атм. (Воздух состоит из 79 %  $N_2$  и 21 %  $O_2$ .) Константы Генри для  $O_2$  и  $N_2$  в воде при 273,2 К равны соответственно  $2,51 \cdot 10^4$  и  $5,38 \cdot 10^4$  атм.  $\Delta H_{пл, H_2O} = 6029$  Дж/моль.
183. (5/2-96). Определите формулу углеводорода на основании следующих данных: из 0,2 г вещества образуется 0,653 г  $CO_2$  и 0,320 г  $H_2O$ . Температура замерзания раствора, содержащего 0,09056 г вещества в 0,01 кг бензола, ниже  $T_{пл. бензола}$  на  $0,354^\circ$ .  $K_{криос. бензола} = 5,16$ .
184. (6/Э-98). Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, при охлаждении отвердевает на  $0,350^\circ C$  ниже, чем чистый бензол. Определить, имеет ли место ассоциация или диссоциация кислоты и в какой степени, если теплота плавления чистого бензола равна  $9,95$  кДж/моль.
185. (4/2-04). При  $50^\circ C$  приготовлен насыщенный раствор нафталина в бензоле. Оцените температуру, до которой следует охладить раствор для того, чтобы половина от использованного нафталина выпала в форме кристаллов. Энтальпия плавления нафталина при нормальной температуре его плавления ( $80,0^\circ C$ ) равна  $19,29$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Раствор можно считать идеальным.
186. (5/2-08) Энтальпия плавления нафталина при нормальной температуре его плавления ( $80,0^\circ C$ ) равна  $19,29$  кДж/моль. При температуре  $20^\circ C$  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?
187. (3/2-02). К 15,401 г бензола, температура замерзания которого равна  $5,400^\circ C$ , прибавлено 3,747 г раствора фосфора в бензоле, насыщенного при  $18^\circ C$ . Точка отвержения полученной смеси оказалась равной  $5,155^\circ C$ . Считая, что растворенная в бензоле молекула фосфора состоит из 4-х атомов, вычислить растворимость фосфора в бензоле при  $18^\circ C$ , выразив ее в весовых процентах. Криоскопическая константа бензола равна  $5^\circ/\text{моль}$ . Атомная масса фосфора 31.

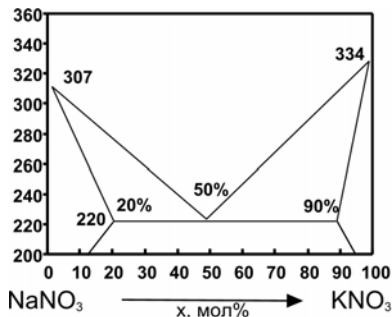
188. (3/П-94,99). Покажите, что незначительные загрязнения кристаллического вещества обычно приводят к понижению температуры его плавления. Как зависит это понижение от природы кристаллического вещества и примеси? Существуют ли исключения из сформулированного правила?
189. (1/2-97). Какие морозы еще не страшны для перевозки сухого вина на открытых машинах? Известно, что для воды  $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} = 44$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{пл}}H^{\circ} = 6$  кДж/моль.
190. (3/Э-07). После нагревания смеси 9 молей Cd и 1 моля Vi до некоторой температуры 4,5 моль Cd остались в твердом состоянии, а висмут расплавился полностью. Определите эту температуру, если известно, что компоненты не образуют твердых растворов (растворимость Vi в твердом Cd вблизи  $T_{\text{эвт}} = 0,03$  %).  $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{Cd}} = 6,23$  кДж/моль,  $t_{\text{пл Cd}} = 321,1$  °C,  $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{Vi}} = 10,9$  кДж/моль,  $t_{\text{пл Vi}} = 271,3$  °C.
191. (5/Э-94). Вывести правило рычага для фазовых диаграмм «расплав – твердая фаза».
192. (5/2-98). Двухкомпонентные системы NaCl-AgCl и KCl-AgCl характеризуются неограниченной растворимостью компонентов друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии.  $t_{\text{пл AgCl}} = 456$  °C,  $t_{\text{пл NaCl}} = 800$  °C,  $t_{\text{пл KCl}} = 339$  °C. Однако смесь KCl-AgCl имеет точку эвтектики, а смесь NaCl-AgCl – нет. Построить схематично обе диаграммы в координатах T-x и оценить положение точки эвтектики.  $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{AgCl}} = 12,7$  кДж/моль,  $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{KCl}} = 12,82$  кДж/моль.

193. (1/2-96). Диаграмма, описывающая равновесие «жидкость – тв.тело» (например, для смеси LiCl-NaCl), имеет вид, представленный на рисунке.

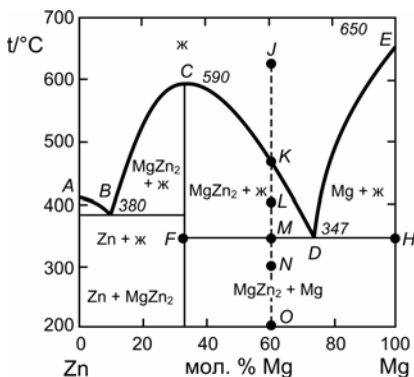
Определить, какие, сколько и какого состава фазы присутствуют в системе в точках 1, 2, 3, 4, если при температуре  $T_1$  было расплавлено 15 молей смеси. Подсчитать число независимых термодинамических переменных в точках 3 и 4.



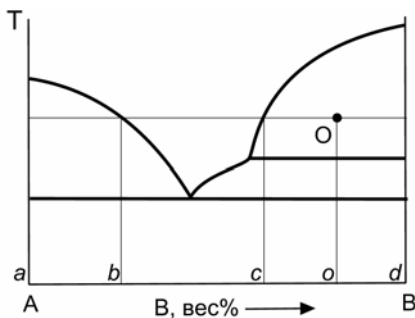
194. (6/2-00). Фазовая диаграмма плавкости  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  представлена на рисунке.  $\Delta H_{\text{пл}}(\text{NaNO}_3) = 16 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_{\text{пл}}(\text{KNO}_3) = 11,7 \text{ кДж/моль}$ ; 1 моль механической смеси нитратов K и Na в мольном соотношении 1:1 расплавили и остудили до затвердевания и вновь расплавили. Оценить теплоту плавления смеси при повторном плавлении. Для оценки считать, что теплоемкость нитратов в жидком и твердом состоянии одинаковы, а все растворы - регулярны.



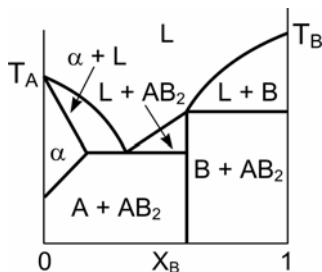
195. (1/2-96). 0,60 моля Mg и 0,40 моля Zn нагрели до  $650^\circ\text{C}$  (точка J на фазовой диаграмме плавкости системы цинк - магний, изображенной на рисунке). Опишите, что будет происходить с этой системой при ее охлаждении до  $200^\circ\text{C}$  (точка O). Каково состояние системы в точках K, L, M и O, а также составы и отношения количества соответствующих фаз?



196. (6/2-99). Для фигуративной точки O на диаграмме плавкости бинарной системы с неконгруэнтным плавлением найти мольную долю вещества, находящегося в разных фазах системы, а также мольные доли компонентов в разных фазах. Ответ пояснить.

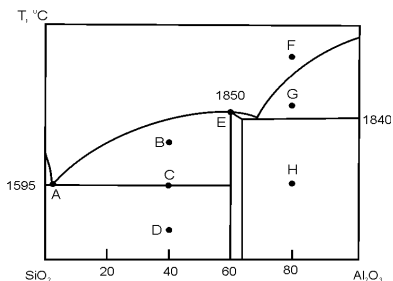


197. (6/2-03). Представленная на рисунке фазовая диаграмма, описывающая особенности кристаллизации двухкомпонентной жидкости (здесь L-жидкость), не соответствует физико-химическим реалиям. Исправьте ошибку. Что представляет собой фаза  $\alpha$ ?

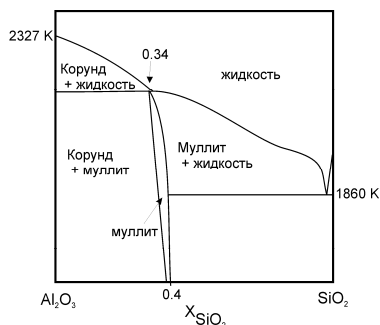


198. (4/Э-06). На рисунке схематично представлена фазовая диаграмма плавления системы оксид кремния – оксид алюминия.

Опишите фазовый состав системы в точках А – Н, отмеченных на диаграмме.

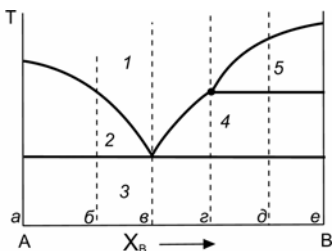


199. (5/Э-05). Плавление муллита  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  протекает с образованием твердого корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и расплава, близкого по своему составу к муллиту. Известны температура плавления корунда  $T_{\text{пл}}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 2327\text{ K}$  и теплота его плавления  $\Delta H_{\text{пл}}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 111\text{ кДж/моль}$ . Полагая, что расплав  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  – идеальный раствор, оцените температуру плавления муллита.



200. (7/Э-00). Некоторая бинарная система с неконгруэнтным плавлением характеризуется следующей диаграммой плавления.

Дайте качественное пояснение данной диаграмме и природе ее отдельных участков «1»–«5». Нарисуйте качественно вид интегральных и дифференциальных кривых остывания для термического анализа системы при конкретных составах в точках «а»–«е».

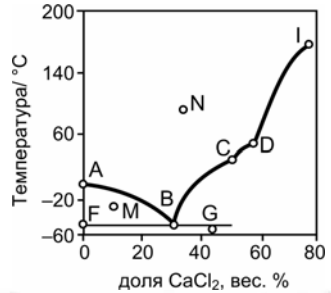


201. (4/2-02). На рисунке приведена фазовая диаграмма плавки для бинарной системы «вода –  $\text{CaCl}_2$ ».

Опишите особенности состава системы в точках A, B, C, D, F, G, I, M и N.

Как называются отмеченные точки B, C, D?

Молекулярная масса  $\text{CaCl}_2$  – 111.

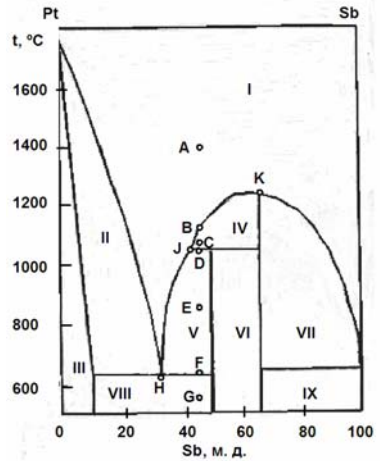


202. (6/2-08). На рисунке приведена фазовая диаграмма плавки для бинарной системы «Pt – Sb».

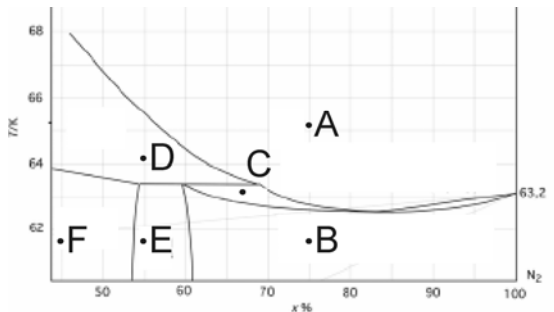
Назовите равновесные фазы и укажите их число в областях I – IX.

Опишите, что будет происходить с системой при охлаждении расплава с содержанием Sb 45 % от 1400 °C (точка A) до 550 °C (точка G).

Каково состояние системы в точках B, C, D, E, F? Как называются точки H, J, K?

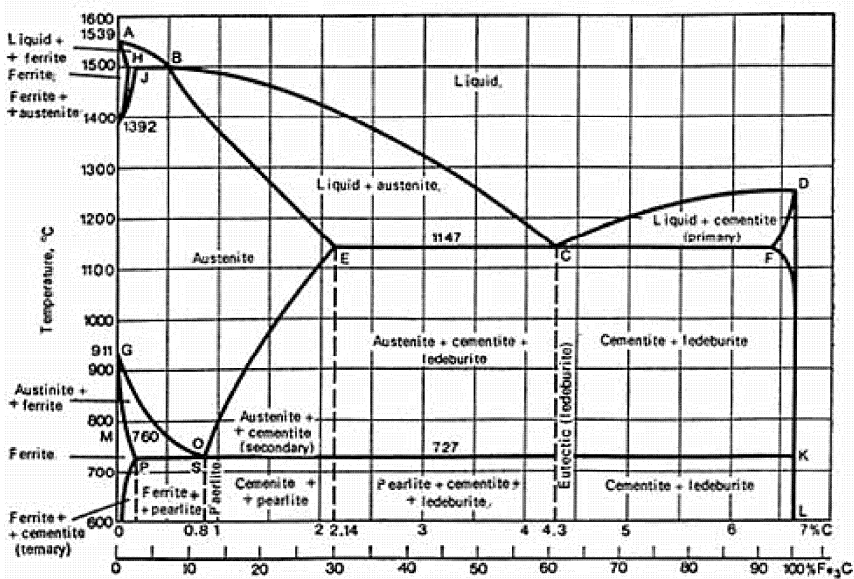


203. (5/2-07).\* На рисунке представлена фазовая диаграмма  $T(x)$  для бинарной системы «Ag –  $\text{N}_2$ » в области фазовых переходов твердое – жидкость (T указана в К). Опишите фазовый состав в точках А–F.



(по данным: Long H. M., Di Paolo F. S., 1963, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., Vol. 59, p. 30–35).

204. (6/2-06). Чугуном называется сплав железа с углеродом, в котором содержание углерода превышает 2,14 мас. %. При выплавке стали, уменьшения содержания углерода в расплаве достигают окислением его кислородом воздуха. Какого содержания углерода в стали могли достигать в мартеновских печах в 19 веке, если удавалось поддерживать температуру расплава 1450 °С?

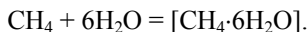


*Ferrite* (феррит) –  $\alpha\text{-Fe}^0$ ; *Austenite* (аустенит) –  $\gamma\text{-Fe}^0$ ; *Cementite* (цементит) –  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; *Ledeburite* (ледебурит) и *pearlite* (перлит) – названия, принятые для композитных структурных составляющих гетерогенных твердых систем Fe-C, соответствующих на диаграмме эвтектике «C» и эвтектоиду «O».

205. (6/Э-08). Существование в системе «уран – ртуть» трех кристаллических соединений ( $\text{UHg}_2$ ,  $\text{UHg}_3$  и  $\text{UHg}_4$ ) было установлено Рэндлом и Вилсоном (Acta Crystallogr. 1949. Vol.3. P. 148–150). Используя данные таблицы, постройте T-x 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  $\alpha$ -урана и жидкой ртути

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

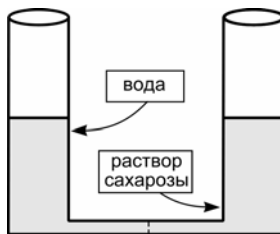
206. (5/3-94). Образование газовых гидратов метана [ $CH_4 \cdot 6H_2O$ ], представляющих собой термодинамически нестойкие твердые вещества, соответствует уравнению



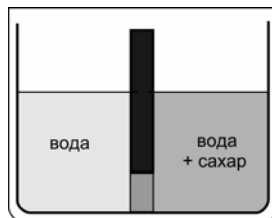
Изобразите качественно диаграмму состояния (фазовую диаграмму) для процесса гидратообразования в координатах «общее давление – температура» (диаграмма Розебома – Штакельберга). Области с сосуществованием твердой фазы метана и газообразной воды можно не рассматривать. Считать, что метан и вода взаимно не растворяются друг в друге. Учесть, что плотность гидрата метана меньше плотности жидкой воды.

### 3.5. Осмос

207. (4/2-98). В начальном состоянии одинаковые цилиндрические сосуды высотой 20 см наполовину заполнены водой и 0,001 М водным раствором сахарозы, соответственно. В нижней части сосуда соединяются трубкой, содержащей полупроницаемую для воды мембрану. Опишите равновесное состояние системы. Температура 300 К, плотность раствора сахарозы  $1 \text{ г/см}^3$ , объем соединительной трубки пренебрежимо мал. Изменится ли результат при замене сахарозы на NaCl? Каким количеством степеней свободы обладает равновесная система (ответ обоснуйте)?



208. (5/Э-01). В равные по объему части сосуда, разделенного перегородкой, которая внизу имеет проницаемую только для воды мембрану, налили одинаковое количество чистой воды, а затем в одном из отсеков растворили сахар в концентрации  $C$ .





Опишите равновесное состояние системы, если оно устанавливалось в герметичной и термостатированной оболочке, окружающей сосуд. Как изменится равновесие, если оболочка разгерметизирована и система сообщается с окружающим воздухом? Ответ аргументируйте.

209. (5/2-00). Три одинаковых вертикальных цилиндрических сосуда каждый сечением  $10 \text{ см}^2$  соединены снизу мембранами, проницаемыми для воды. В сосуде А содержится 1 ммоль NaCl, в сосуде С – 2 ммоль NaCl. В сосуд В наливают чистую воду. После установления равновесия разность высот столбов воды в сосудах А и В составила 15 см. Какова разность высот столбов воды между сосудами В и С? Пренебречь влиянием концентрации раствора на его плотность. Температура – 298 К.

210. (5/2-02). Цилиндрический сосуд А сечением  $20 \text{ см}^2$  помещен в цилиндрический сосуд В сечением  $40 \text{ см}^2$ . Дно сосуда А выполнено из материала, проницаемого для воды. В сосуд В начинают лить  $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствор NaCl. Сколько раствора можно влить в систему, не переливая края посуды, если высота сосудов составляет 50 см? Влиянием концентрации на плотность раствора пренебречь. Ускорение свободного падения  $g = 9,8 \text{ м с}^{-2}$ .

211. (5/2-04) Плазма человеческой крови замерзает при  $-0,56^\circ\text{C}$ . Каково ее осмотическое давление при  $37^\circ\text{C}$ , измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

212. (5/2-05) Уксусную кислоту в количестве  $10^{-4}$  моль растворили в 1 л воды. Уровень полученного раствора при  $0^\circ\text{C}$  оказался на 2,7 см выше уровня чистой воды, находящейся в контакте с раствором через водопроницаемую мембрану. Найти константу диссоциации уксусной кислоты при  $0^\circ\text{C}$ . Можно ли определить константу диссоциации уксусной кислоты в воде при  $0^\circ\text{C}$ , используя другие коллигативные свойства? Ответ подтвердите оценками.

$$\Delta H_{\text{пл}, \text{H}_2\text{O}}^0 = 6 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{\text{исп}, \text{H}_2\text{O}} = 40,6 \text{ кДж/моль}$$

213. (5/2-06). При  $30^\circ\text{C}$  давление паров над водным раствором сахарозы равно 4159 Па. Давление пара над чистой водой при этой температуре равно 4241,7 Па. Найти осмотическое давление раствора.

214. (2/2-07)\*. Для выделения чистой воды из морской вблизи берега моря вырыт колодец, стенки которого выполнены из материала, который можно рассматривать как идеальную селективную по воде мембрану, проницаемую для воды и не пропускающую растворенные в морской воде соли. Рассчитайте КПД такого способа. Мольную долю ионов в морской воде можно полагать равной 2 %.
215. (5/Э-07). Вы опять (см. зад. 237. (3/3-07)) находитесь на косе Тузла, разделяющей Черное (слева) и Азовское моря (справа). Справа от себя Вы видите косу Чушка, на которой группа террористов-сепаратистов стремительно закапывает Керченский пролив. Оцените возможные последствия этого смелого действия, если:
- 1) Керченский пролив – это единственный пролив, соединяющий два моря;
  - 2) коса Чушка состоит из материала, способного служить селективной мембраной, проницаемой для воды;
  - 3) высота косы над уровнем моря составляет 20 м;
  - 4) содержание NaCl в морской воде составляет 18,5 г и 12,0 г на 1 л воды соответственно, а минерализация морской воды обеспечивается исключительно хлористым натрием.

## 4. Химическое равновесие в системах, содержащих растворы электролитов

### 4.1. Элементы теории растворов электролитов

Сольватация. Электролитическая диссоциация. Элементы теории Дебая – Хюккеля. Коэффициенты активности ионов, ионная сила раствора.

### 4.2. Электрохимические системы

Термодинамика окислительно-восстановительных превращений в растворах. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Типы электродов. Топливные элементы.

### 4.1. Элементы теории растворов электролитов

216. (1/3-99). Давление HCl над 4 %-м (вес) водным раствором HCl при 25 °C равно  $4,4 \cdot 10^{-4}$  торр. Пользуясь законом Дебая – Хюккеля для предельно разбавленного раствора, оценить давление HCl над 2 %-м (вес) раствором HCl. Молекулярная масса HCl – 36,5.
217. (3/3-94).\* В воде растворено некоторое количество нелетучего слабого электролита, не диссоциирующего при низкой температуре, но полностью диссоциирующего на два иона при температурах, близких к температуре кипения воды. Найти температуру кипения данного раствора, если известно, что этот же раствор замерзает при 271,5 К. Учесть, что для чистой воды  $\Delta H_{пл} = 6,029$  кДж/моль,  $T_{пл} = 273,15$  К,  $\Delta H_{исп} = 40,62$  кДж/моль,  $T_{кип} = 373,15$  К. Определить давление паров воды над раствором при 299 К, если над чистой водой при 298 К оно равно 0,03168 бар.
218. (3/3-00). Равновесное давление H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> над 4 %-м (вес.) водным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равно  $10^{-5}$  торр. Пользуясь соотношениями Дебая – Хюккеля для предельно разбавленного раствора, оценить давление H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> над 2 %-м (вес.) раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Молекулярная масса H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 г.
219. (1/3-03). Константа диссоциации уксусной кислоты в водном растворе при 25 °C равна  $1,75 \cdot 10^{-5}$  М. Используя первое приближение теории Дебая – Хюккеля, рассчитайте степень диссоциации кислоты, если ее моляльность равна  $0,100$  моль · кг<sup>-1</sup>.  
Что будет со степенью диссоциации кислоты, если в раствор дополнительно добавят 1 М NaCl?

220. (4/3-01). Среднеионный коэффициент активности растворенной соли АВ дается уравнением

$$\lg \gamma_{\pm} = -C\sqrt{m} + Dm,$$

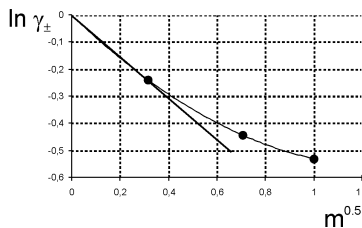
где  $m$  – моляльность раствора. Выразите коэффициент активности  $\gamma_1$  растворителя через  $C$ ,  $D$  и  $m$ . Считать молярную массу растворителя  $M_1$ , катиона соли  $M_A$ , а аниона –  $M_B$ .

221. (5/Э-06). Известно, что при температуре  $0^\circ\text{C}$  среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  хлорида калия в области применимости 1-го приближения теории Дебая – Хюккеля зависит от моляльности  $m$  водного раствора KCl как

$$\ln \gamma_{\pm} = -C\sqrt{m}.$$

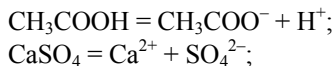
Оценить коэффициент активности воды при  $m = 0,1$  моль / кг<sub>воды</sub>, исходя из следующих экспериментальных данных:

$\sqrt{m}$	0,316	0,707	1
$\ln \gamma_{\pm}$	-0,241	-0,443	-0,531



222. (1/3-06). В  $100\text{ см}^3$  раствора HCl с концентрацией  $10^{-3}$  М растворили  $10^{-3}$  моль NaCl. Оцените, как изменился pH раствора.

223. (1/3-02). В 1 литр водного раствора легко растворимого ацетата кальция концентрацией 0,1 М добавили 0,1 моль сульфата калия. Оцените pH полученного раствора, пользуясь следующими термодинамическими данными:



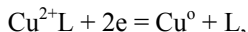
$$\begin{aligned} K_a &= 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \\ \text{IP} &= 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ М}^2. \end{aligned}$$

## 4.2. Электрохимические системы

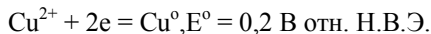
224. (1/3-01). Для катионов  $\text{Ti}^{3+}$  электродный потенциал  $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ}$  составляет +1,52 В отн. Н.В.Э. Какая доля  $\text{Ti}^{3+}$  сохранится в растворе с исходным составом 0,1 М  $\text{TiCl}_3$  и 1,0 М  $\text{HCl}$  после длительного стояния этого раствора на воздухе при температуре 25 °С. Известно, что для реакции  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   $E^{\circ} = +1,229$  В отн. Н.В.Э.

225. (1/3-03). Оценить диапазон рН, в котором возможно равновесное преобладание катионов  $\text{Fe}^{3+}$  над  $\text{Fe}^{2+}$  в 0,01 М водном растворе ионов железа при 25 °С на воздухе. Стандартный электродный потенциал полуреакции  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  составляет +0,77 В отн. Н.В.Э., а полуреакции  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  составляет +1,23 В отн. Н.В.Э.

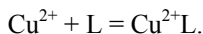
226. (6/2-97). Найти стандартный электродный потенциал для полуреакции



если известны стандартный электродный потенциал полуреакции



и константа равновесия  $K_C$  реакции



При каких рН металлическая медь способна растворяться в водных растворах, содержащих L в концентрации [L] М?

227. (4/Э-07). Найти тепловой эффект процесса окисления метанола  $2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , идущего при 25 °С в топливном элементе с ЭДС = 1 В. Стандартные энтальпии образования  $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$ ,  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  равны -201,0, -393,51 и -285,83 кДж/моль соответственно.

228. (4/Э-01). В лабораторной практике широко используют так называемые хлорсеребряные электроды, представляющие из себя серебряную пластину, опущенную в насыщенный раствор хлорида калия; этот раствор соединяется хлорид-анион-проводящим «агар-агаровым» мостиком с раствором, в котором измеряются окислительно-восстановительные потенциалы исследуемых соединений. Найдите аналитическое выражение для потенциала такого электрода относительно Н.В.Э.

229. (1/3-05). Оцените, как изменится потенциал хлорсеребряного электрода ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при изменении концентрации  $\text{KCl}$  от  $10^{-6} \text{ M}$  до  $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ? Стандартный электродный потенциал для полуреакции  $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$  равен  $0,222 \text{ В}$  отн. Н.В.Э.

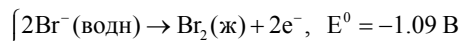
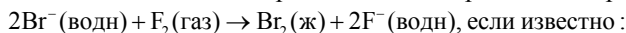
230. (3/3-02). С использованием нижеприведенных справочных данных о стандартных значениях окислительно-восстановительных потенциалов определите, как изменится выраженное через концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  произведение растворимости  $\text{IP} = C_{\text{Ag}} C_{\text{Br}}$  малорастворимой соли  $\text{AgBr}$ , если в растворе дополнительно присутствует также  $\text{NaBr}$  в концентрации  $0,01 \text{ M}$ .

электрод	Электродная полуреакция	$E^0$ , В отн. НВЭ
$\text{Ag}^+, \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Ag}, \text{AgBr}, \text{Br}^-$	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071

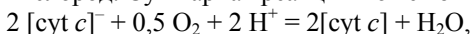
231. (4/3-05). Возможно ли значительное (экспериментально регистрируемое) окисление металлического серебра в растворе соляной кислоты с  $\text{pH} = 0$ ? Давление водорода в воздухе составляет  $5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$ . Стандартный электродный потенциал для полуреакции:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Ag}^0$  составляет  $0,799 \text{ В}$  отн. Н.В.Э. Стандартный электродный потенциал для полуреакции  $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$  равен  $0,222 \text{ В}$  отн. Н.В.Э. Какая концентрация катионов серебра будет в растворе после установления равновесия?

232. (6/Э-00). Э.Д.С. элемента  $\text{Pb}|\text{PbI}_2|\text{I}^-||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$  равна  $0,1728 \text{ В}$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и активностях  $\text{I}^- a = 1 \text{ M}$  и  $\text{Pb}^{2+} a = 0,01 \text{ M}$ . Определить растворимость  $\text{PbI}_2$ .

233. (2/3-04). Пользуясь стандартными электродными потенциалами, рассчитайте стандартное изменение потенциала Гиббса  $\Delta G^0$  и сделайте вывод о самопроизвольности процесса для реакции:



234. (2/3-07). Ферментативная цепь дыхания заканчивается цитохромоксидазой, переносящей электроны на активированный кислород. Суммарная реакция может быть представлена в виде:



$E^0$  (25°C, pH = 7) = + 0,562 В отн. Н.В.Э.

Чему равен стандартный потенциал Гиббса реакции? В какую сторону пойдет реакция при pH = 10 на воздухе?

235. (2/3-99).\* Цинковый электрод гальванического элемента Якоби находился исходно в  $10^{-3}$  М растворе ионов  $Zn^{2+}$ . Найти, как изменится ЭДС этой ячейки при 25 °С, если к раствору  $Zn^{2+}$  добавили такой же объем  $10^{-3}$  М раствора ионов  $Pb^{2+}$ . Можно полагать, что внутри рассматриваемой части гальванического элемента термодинамическое равновесие устанавливается очень быстро. Известно, что при 298 К  $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126$  В,  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$  В, обе величины  $E^0$  – отн. Н.В.Э.

236. (5/2-95). ЭДС гальванического элемента  $Pb|Pb^{2+}||Sn^{2+}|Sn$ , составленного из свинцовой пластины в 0,001 М растворе  $Pb(NO_3)_2$  и оловянной в растворе  $SnCl_2$  неизвестной концентрации, равна 0,015 В при 25 °С. Стандартные электродные потенциалы  $E^0(Sn^{2+}/Sn) = -0,141$  В и  $E^0(Pb^{2+}/Pb) = -0,125$  В. Считая растворы идеальными, определить:

а) концентрацию  $SnCl_2$ ;

б) максимальную полезную работу элемента в расчете на 1 моль израсходованного  $Pb$  (при условии поддержания концентраций солей постоянными);

в) стандартную ЭДС элемента;

г) используя теорию Дебая-Хюккеля, оценить погрешность в расчете ЭДС элемента вследствие пренебрежения неидеальностью растворов электролитов.

237. (3/3-07). Вы находитесь на косе Тузла, разделяющей Черное (слева) и Азовское моря (справа). Рассчитайте разность потенциалов  $E_{лев} - E_{прав}$ , если для измерения использована: а) пара хлор-серебряных электродов и 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.

238. (2/3-06). Определите ЭДС концентрационного элемента  $\langle Pt^0/Fe^{2+}, Fe^{3+}/Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt^0 \rangle$  при температуре 25 °С, если значение стандартного электродного потенциала  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = + 0,769$  В отн.

Н.В.Э., в левом электроде концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  составляет 0,1 М, концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  составляет 0,01 М; в правом электроде – наоборот:  $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,01$  М, а  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1$  М.

239. (6/3-04). В  $10^{-3}$  М раствор  $\text{FeCl}_2$  при  $25^\circ\text{C}$  опустили железный и хлор-серебряный электроды. Оцените ЭДС элемента ( $\text{Fe}|\text{FeCl}_2, \text{AgCl}|\text{Ag}$ ). Опишите равновесное состояние системы. Стандартные электродные потенциалы составляют:

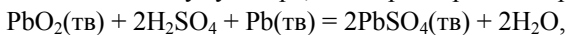
хлор-серебряного электрода: $\text{AgCl} \text{Ag}^0$ :	$E^0 = 0,222$ В отн. НВЭ,
железного электрода: $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^0$ :	$E^0 = -0,44$ В отн. НВЭ
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$ :	$E^0 = 0,77$ В отн. НВЭ

240. (6/Э-05). Элемент составлен из двух железоионных электродов (III рода), каждый из которых представляет собой платиновую пластину, погруженную в раствор, содержащий по 0,1 М  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Найдите ЭДС элемента после добавления в один из растворов цианистого калия в количестве, достаточном, чтобы создать 2 М раствор  $\text{CN}^-$ . Стандартный электродный потенциал  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,769$  В отн. Н.В.Э. Константы комплексообразования  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  равны  $7,9 \cdot 10^{36} \text{ M}^{-6}$  и  $7,9 \cdot 10^{43} \text{ M}^{-6}$ , соответственно.

241. (5/Э-02). Произведение растворимости  $\text{CuCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  равно  $2,29 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$ . Определите при этой температуре: а) стандартный электродный потенциал  $E_0$  для электрода  $\text{Cl}^-|\text{CuCl}(\text{тв})|\text{Cu}(\text{тв})$ ; б) стандартный потенциал образования Гиббса для  $\text{CuCl}(\text{тв})$  (в кДж·моль<sup>-1</sup>), если известно, что стандартные электродные потенциалы  $E_0$  для полуреакций  $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{тв})$  и  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{г}) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$  равны соответственно 0,522 В и 1,358 В отн. Н.В.Э.

242. (6/2-98). Найти температурный коэффициент  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  для ЭДС

свинцового аккумулятора, в котором протекает реакция



если он функционирует при  $20^\circ\text{C}$  и массовая доля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в электролите 21,4 %. При  $20^\circ\text{C}$   $S^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = 69,96$  Дж/моль·К,

$S^0_{\text{PbSO}_4} = 148,67$  Дж/моль·К,  $S^0_{\text{PbO}_2} = 71,92$  Дж/моль·К,

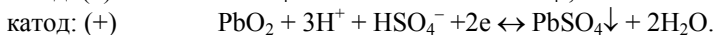
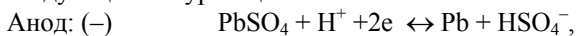
$S^0_{\text{Pb}} = 64,80$  Дж/моль·К,  $S^0_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})} = 18$  Дж/моль·К. Кроме того

известно, что для указанного электролита молярная теплота растворения воды  $\Delta_{\text{раств}} \bar{H}^m_{\text{H}_2\text{O}} = 195,65$  Дж/моль, молярная теплота

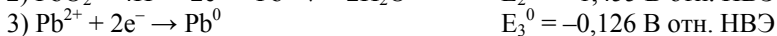
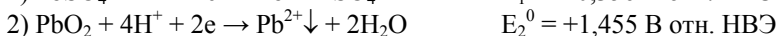
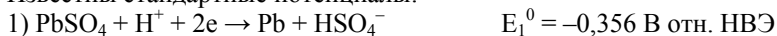


разбавления серной кислоты  $\Delta_{разб} \bar{H}_{H_2SO_4}^m = 2824,5$  Дж/моль, а среднеионный коэффициент активности серной кислоты –  $\gamma_{\pm} = 0,138$ . Давление пара над указанным электролитом 21,35 торр, в то время как давление насыщенного пара над чистой водой при этой же температуре 28,76 торр. Молекулярный вес  $H_2SO_4$  равен 98, плотность раствора серной кислоты  $1,3$  г/см<sup>3</sup>.

243. (1/3-08). В стандартном свинцово-кислотном аккумуляторе протекают следующие полуреакции:



Известны стандартные потенциалы:



Найти ЭДС одной ячейки такого аккумулятора и максимальную возможную работу, совершаемую аккумулятором, в расчете на 1 моль расходуемого свинца при плотности электролита  $1,3$  г/см<sup>3</sup>,  $25^\circ$  С. Известно, что концентрация серной кислоты при этом составляет  $5,31$  М, активность серной кислоты  $46,5$  М<sup>2</sup>, активность воды  $0,57$ .

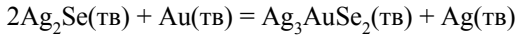
244. (3/3-06).\* Произведение растворимости  $Cu(OH)_2$  в водном растворе при  $25^\circ$ С составляет  $2 \cdot 10^{-20}$  М<sup>3</sup>. Оцените, как будет изменяться электродный потенциал электрода  $Cu^{2+}/Cu$  при повышении рН, если исходная активность  $Cu^{2+}$  в растворе при рН = 3 составляла  $1,0$  М. Стандартный электродный потенциал для полуреакции  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$  составляет  $+0,399$  В относительно Н.В.Э.

245. (2/3-00). Никелевый «аллотропический» элемент с электродами из разных кристаллических модификаций металла представляет из себя следующую систему:

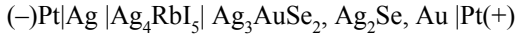


ЭДС такого элемента при  $298$  К равна  $-3,3$  мВ. Температурный коэффициент ЭДС равен  $+4,74 \cdot 10^{-3}$  мВ/К. Оценить температуру фазового перехода  $\alpha-Ni \rightarrow \beta-Ni$ . Какие дополнительные допущения необходимо сделать для проведения такой оценки?  $C$  – концентрация,  $a$  – активность.

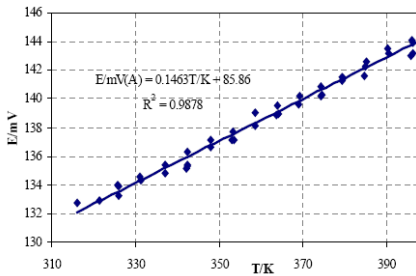
246. (2/3-08). Термодинамические свойства реакции



определялись в гальванической ячейке



с  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  в качестве  $\text{Ag}^+$  ион-проводящего твердого электролита в диапазоне температур 316–404 К в токе сухого Ag при атм. давлении.

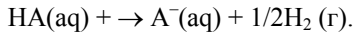


Полученная зависимость показана на рисунке.

Определите термодинамические параметры  $\Delta G_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  исследуемой реакции. Какое количество степеней свободы имеет система Au, Ag,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$ ? Какие фазы стабильны при  $T = 298 \text{ K}$ ?

247. (6/Э-97). Константа диссоциации 2-тиофенкарбеновой кислоты ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOOH}$ )  $K_a = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

а) Найти стандартный электродный потенциал  $E_0$  для полуреакции



б) Определить долю HA, продиссоциировавшей в 0,2 M водном растворе этой кислоты, содержащем также 0,1 M  $\text{MgCl}_2$ .

## 5. Термодинамика дисперсных систем и поверхностных явлений

### 5.1. Дисперсные системы и поверхностные явления

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

### 5.2. 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.

### 5.1. Дисперсные системы и поверхностные явления

248. (1/3-00). Равновесный микрокристалл некоторого вещества имеет форму параллелепипеда объемом  $V_0$ . Поверхностное натяжение на гранях микрокристалла равно для разных граней  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$ ,  $\sigma_c$ . Определить длины сторон кристалла для значений  $\sigma_a = 1$ ,  $\sigma_b = 2$ ,  $\sigma_c = 3$  Дж/м<sup>2</sup>;  $V_0 = 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>.

249. (6/Э-96). Выведите формулу Томсона (Кельвина) для давления насыщенных паров над капелькой жидкости радиусом  $r$ . Какова будет разница в результатах расчета при учете и неучете зависимости химического потенциала жидкости от лапласова («капиллярного») давления внутри капли. Какой вариант расчета следует считать корректным?

250. (3/3-05). Растворимость озона в воде при 20 °С составляет 0,688 г/(л атм). Оценить равновесную концентрацию озона в воде, которую озонируют потоком газовой смеси, содержащей 0,1 % озона, с диаметром пузырьков газа 50 мкм. Коэффициент поверхностного натяжения воды составляет 0,071 Н/м.

251. (2/3-02). Пористый материал был пропитан водой так, чтобы заполнить все поры, а затем заморожен в жидком азоте. Оцените минимальный и максимальный размер пор, если при нагревании материала начало плавления льда в порах было зарегистрировано при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  весь лед уже расплавился. Процесс плавления считать равновесным. Коэффициент поверхностного натяжения льда  $\sigma = 0,07\text{ Дж/м}^2$ ,  $\Delta_{\text{пл}}H^0 = 6\text{ кДж/моль}$ , плотность льда  $\rho = 900\text{ кг/м}^3$ .

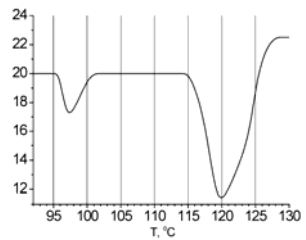
252. (5/3-07). Известно, что пары воды иногда конденсируются в виде дисперсных лучистых кристаллов – снежинок. Характерная масса одной снежинки составляет 1 мг, а поверхность тех пушистых снежинок, которые выпадают в условиях нашего климата, –  $10^{-4}\text{ м}^2$ . Оценить изменение температуры плавления свежего пушистого снега по сравнению с массивным льдом.



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

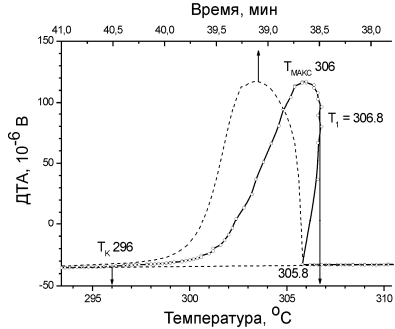
$$\sigma_{\text{лед-пар}} = 109\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}, \sigma_{\text{лед-вода}} = 33\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}, \sigma_{\text{вода-пар}} = 76\frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$$

253. (3/3-08).\* Суспензия серы в воде была исследована методом термического анализа. Суспензию нагревали до температуры  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в ячейках-автоклавах со скоростью нагрева около  $1\text{ К/мин}$ , при этом растворения серы в воде не наблюдалось. Используя приведенную на рисунке кривую ДТА, оцените минимальный размер частиц серы. Коэффициент поверхностного натяжения для серы  $\sigma = 0,042\text{ Дж/м}^2$ ,  $\rho_S = 2,07\text{ г/см}^3$ .



Фазовый переход	$\Delta_{\text{фп}}H^0$ , кДж/моль	$T_{\text{фп}}$ , $^{\circ}\text{C}$
S (ромб) $\rightarrow$ S (монокл)	0,36	95,6
S (монокл) $\rightarrow$ S (ж)	1,26	119,3
H <sub>2</sub> O (ж) $\rightarrow$ H <sub>2</sub> O (п)	40,4	100

254. (5/Э-08). На рисунке приведен фрагмент термической кривой ДТА охлаждения  $\text{NaNO}_3$ , 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  $\text{NaNO}_3$  составляет 16 кДж/моль, а коэффициент поверхностного натяжения для тв.  $\text{NaNO}_3$  в контакте с расплавом можно полагать равным 0,35 Дж/м<sup>2</sup>. Плотность  $\text{NaNO}_3 = 2,26 \text{ г/см}^3$ , молярная масса 85 г/моль.

255. (1/3-04). При какой температуре начнётся процесс конденсации воды из водяного пара при его давлении 1 атм, если образуются капельки воды размером 100 Å.  $\sigma = 0,0728 \text{ Дж/м}^2$ ,  $\Delta H_{\text{исп}} = 40,66 \text{ кДж/моль}$ ?

256. (4/3-04). Известно, что наиболее частой причиной «перегорания» лампы накаливания является истончение нити до ее плавления. Оцените минимально возможную толщину вольфрамовой нити в лампе накаливания, если ее температура составляет 3000 К. Удельная теплота плавления вольфрама составляет 191 кДж/кг, температура плавления – 3416 К, плотность при 3000 К  $\rho = 18,6 \text{ г/см}^3$ , атомный вес  $M_W = 183,86$ . Избыточную поверхностную энергию вольфрама считать равной 4 Дж/м<sup>2</sup>.

257. (5/Э-95). Найти, при каком давлении могут сосуществовать при комнатной температуре и при 500 °С массивные фазы двух модификаций  $\text{TiO}_2$  – рутила и анатаза, если известно, что

	$\Delta_f H_{298}^o$ ,	$S_{298}^o$ ,	$\rho$ ,	$C_p$ 298,
	кДж/моль	Дж/моль·К	г/см <sup>3</sup>	Дж/(моль·К)
рутил	-934,9	50,33	4,2	55,02
анатаз	-938,6	49,98	3,7	55,48

Как изменятся результаты расчета при сильном диспергировании вещества оксида? Температура плавления обоих оксидов примерно одинакова и равна 1870 °С.

258. (4/2-95). Температура равновесного существования белой (1) и серой (2) модификаций олова при атмосферном давлении равна  $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ , плотности –  $\rho_1 = 7,29\text{ г/см}^3$  и  $\rho_2 = 5,85\text{ г/см}^3$ . Теплота превращения белого олова в серое  $+2\text{ кДж/моль}$ . Температура плавления серого олова при атмосферном давлении  $231,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Оценить, при каком давлении может происходить самопроизвольный переход (1) в (2) при температуре  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  для случая а) массивных кристаллических образцов и б) дисперсных частиц размером  $100\text{ нм}$ . Поверхностное натяжение  $\sigma$  принять равным  $1\text{ Дж/м}^2$ .
259. (5/3-95). Какие давления нужны для получения алмаза из графита при комнатной температуре в случае синтеза ультрадисперсных ( $d < 100\text{ \AA}$ ) алмазов, если  $\sigma$  (углерод/газ)  $\approx 0,1\text{ Дж/м}^2$ ?

	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C_p$ 298, Дж/(моль·К)
С (графит)	0	5,74	2,265	8,54
С (алмаз)	-1,828	2,368	3,515	6,117

260. (3/2-98). Растворимость крупных кристаллов ацетилсалициловой кислоты (аспирина) в воде при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет  $3\text{ г}$  в  $300\text{ г}$  воды. Оцените равновесную концентрацию раствора тонко измельченного аспирина, если средний размер его кристаллов равен  $3 \times 10^{-6}\text{ см}$ . Мольный объем аспирина –  $155\text{ см}^3$ , молекулярная масса аспирина –  $180$ . Поверхностное натяжение на фазовой границе кристалл-раствор примите равным  $0,5\text{ Дж/м}^2$ .
261. (2/3-01). Оцените равновесную концентрацию ионов бария над мелко измельченным порошком  $\text{BaSO}_4$  при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если средний размер (диаметр) его кристаллов составляет  $0,1\text{ мкм}$ . Известно, что плотность кристаллического сульфата бария  $4,5\text{ г/см}^3$ ,  $M_r(\text{BaSO}_4) = 233,4\text{ г/моль}$ ,  $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}\text{ М}^2$ , а коэффициент поверхностного натяжения на границе кристалл-раствор равен  $0,2\text{ Дж/м}^2$ .
262. (3/3-03). Найти выражение для закона Генри при растворении газа в каплях жидкости с поверхностным натяжением  $\sigma$  и радиусом  $r$ . Во сколько раз меняется растворимость газа с парциальным мольным объемом растворенного газа  $\bar{V}_{p.r.} = 20\text{ мл/моль}$  при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  в каплях ртути с радиусом  $1\text{ мм}$ ,  $1\text{ мкм}$ ,  $100\text{ нм}$ ,  $10\text{ нм}$ , по

сравнению с растворимостью в ртути с плоской поверхностью раздела? Для ртути  $\sigma = 465 \cdot 10^{-3}$  Дж / м<sup>2</sup>.

263. (6/2-96). Можно ли подобрать условия для растворения «рассеянного» (до частиц диаметром 40 Å) в породе золота цианистой кислотой с переводом его в цианидный комплекс? Изменится ли результат, если золото будет в виде металлического куска. Ответ подтвердите оценочными расчетами. Допускается варьирование концентраций всех компонентов и парциального давления водорода в разумных пределах.

$E^{\circ}_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}} = -0,61$  В отн. Н.В.Э.,  $K_{\text{аHCN}} = 8 \cdot 10^{-10}$ ;  $\rho_{\text{Au}} = 19,3$  г/см<sup>3</sup>;  
 $\sigma_{\text{Au}} = 2$  Н/м. Молекулярный вес золота 197.

264. (7/П-05). Природа активного компонента Cu-Zn катализатора синтеза метанола вызывает много дискуссий. Одной из гипотез является образование Cu-Zn бронзы при обработке в восстановительной среде. Оценить равновесный состав поверхности Cu-Zn сплава с мольным содержанием Zn  $3 \cdot 10^{-4}$  % при температуре 500 К, если известно, что значения избыточной поверхностной энергии для металлических меди и цинка равны соответственно:  $\sigma_{\text{Cu}} = 1,3$  Дж/м<sup>2</sup> а  $\sigma_{\text{Zn}} = 0,67$  Дж/м<sup>2</sup>. Сплав меди и цинка полагать идеальным. Концентрация атомов металлов на поверхности сплава равна  $1,5 \cdot 10^{19}$  ат. м<sup>-2</sup>.

*Рекомендация.* Рассматривайте изменение потенциала Гиббса в процессе миграции Zn из объема сплава на его поверхность.

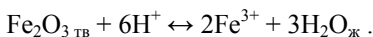
265. (6/Э-04). В одном зимнем приморском городе установилась морозная и довольно «сухая» погода  $-10$  °С, а влажность воздуха, выраженная в парциальном давлении паров воды, составила 1,9 торр. Как уже всем известно (см. задачу 118. (2/2-04)), в таких условиях даже можно высушить бельё.

Удастся ли высушить в такую прекрасную погоду пуховое одеяло с характерным размером между ворсинками пуха около 1 мкм?

Как и прежде, известно, что: а) бельё всегда «замерзает» при указанной температуре (и пух тоже); б) изменение энергии Гиббса для процесса:  $\text{H}_2\text{O}$  (ж.,  $-10$  °С)  $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{O}$  (тв.,  $-10$  °С) составляет  $-212,4$  Дж/моль; в) при  $-10$  °С равновесное давление насыщенных паров над жидкой водой равно 2,149 торр. Кроме того, известно, что: г) вода смачивает пух; д) плотность льда составляет  $0,917$  г/см<sup>3</sup>, а его удельная поверхностная энергия около  $0,07$  Дж/м<sup>2</sup>.

266. (5/Э-98). Упругость водяного пара в атмосфере тумана, состоящего из капель диаметром 10 микрон, при 12 °С равна 10,520 мм. рт. ст. Если же туман состоит из капель 0,1 микрон, то при той же температуре упругость водяного пара над такими же каплями равна 10,718 торр. Оценить поверхностное натяжение воды.

267. (4/3-06). Найдите зависимость концентрации растворенных ионов железа  $Fe_{\text{водный}}^{3+}$  от pH водного раствора частиц гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с  $r = 3$  нм при 25 °С, если растворение протекает по реакции:



Какова концентрация  $Fe_{\text{водный}}^{3+}$  в водном растворе, в котором 0,05 г дисперсных частиц гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  поместили в 100 мл воды при pH = 1? Раствор считать идеальным.

$$\sigma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,585 \text{ Н/м}, M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,6 \text{ г/моль}, \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 4,28 \text{ г/см}^3.$$

Вещество	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{тв}}$ (массивный)	$\text{H}_{\text{водный}}^+$	$\text{Fe}_{\text{водный}}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
$\Delta_f G_{298\text{К}}^0$ , кДж/моль	-743,3	0	15,73	-237,15

268. (4/3-07).\* 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?  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,403 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447 \text{ В}$  отн. Н.В.Э.,  $\rho_{\text{Cd}} = 8,65 \text{ г/см}^3$ ,  $M_{\text{Cd}} = 112,41 \text{ г/моль}$ ,  $\sigma_{\text{Cd}} \approx 0,8 \text{ Дж/м}^2$ .

*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. НВЭ).

269. (6/3-06). Способ получения чистой меди из руды с примесями серебра заключается в следующем. Пирометаллургическую медь, представляющую собой сплав из 1 т меди и 7 кг серебра, помещают в качестве анода в водный раствор 1 М  $\text{CuSO}_4$ , а катодом служат листы чистой меди. На электроды подают напряжение 0.23 В при 25 °С, при этом происходит окисление металлической меди анода, переход  $\text{Cu}^{2+}$  в раствор и восстановление  $\text{Cu}^{2+}$  на катоде. Серебро,



имеющее более высокий потенциал, чем медь, остается в металлическом виде, и при растворении анода выпадает в виде шлама на дно электролитической ванны.

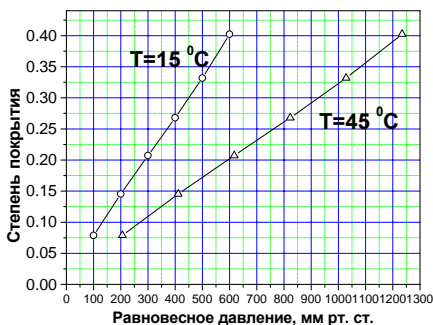
Определите КПД выделения 1 моля чистой меди (отношение полезной работы термодинамического равновесия к затраченной электрической работе) при таком способе получения, считая сплав анода идеальным твердым раствором. Образованием  $\text{Cu}^+$ , а также реакциями с участием  $\text{O}_2$  в растворе пренебречь. Как изменится оценка КПД, если учесть, что электролитическая медь имеет развитую поверхность около  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ , а  $\sigma_{\text{Cu}} = 1.3 \text{ Дж}/\text{м}^2$ ?

Что будет происходить, если на электроды перестать подавать напряжение?

Стандартный электродный потенциал меди  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$  отн. НВЭ;  $M_{\text{Cu}} = 63,5$  и  $M_{\text{Ag}} = 107,9$ .

## 5.2. Адсорбция

270. (5/3-06).\* На графике показаны начальные участки изотерм адсорбции 1,3-бутадиена на угле при двух разных температурах. Найти энтальпию адсорбции 1,3-бутадиена на угле, если известно, что она не зависит от степени покрытия поверхности адсорбатом.



271. (4/3-08). Для адсорбции  $1 \text{ см}^3$  окиси углерода на  $1 \text{ г}$  активированного угля при  $200 \text{ К}$  необходимо давление  $\text{CO}$   $0,03 \text{ атм}$ , а при  $300 \text{ К}$  —  $0,16 \text{ атм}$ . Оценить энтальпию адсорбции  $\text{CO}$  на угле. Для физической или химической адсорбции характерна полученная величина?

272. (5/3-04). Равновесная степень покрытия поверхности металлического никеля атомарным водородом вследствие адсорбции водорода на  $\text{Ni}^0$  из чистого водорода при температуре 298 К, давлении 1 атм составляет около 0,9. Оцените равновесную степень покрытия поверхности металлического никеля водородом при обработке частиц металлического никеля смесью 10 % об.  $\text{H}_2$  – 90 % об.  $\text{N}_2$ .
273. (6/3-07). При изучении адсорбции азота, обнаружено, что при  $T = 273$  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?
274. (6/3-02). В систему с газообразным веществом В внесли небольшое количество адсорбента с полной поверхностью А и поверхностной концентрацией адсорбционных мест  $\Gamma_0$ . Найти изменение потенциала Гиббса системы после завершения изобарической-изотермической адсорбции по механизму  $\text{B} + \square = \text{B}_a$ , предполагая, что адсорбция протекает по идеальному механизму Ленгмюра с константой адсорбции  $K_{\text{адс}}$  ( $\square$  – свободное адсорбционное место,  $\text{B}_a$  – адсорбированная форма В). Давление вещества В –  $p_{\text{В}}$ . Как изменится при этом коэффициент поверхностного натяжения адсорбента  $\sigma$ ?
275. (6/3-03). Используя каноническое термодинамическое определение коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$ , рассчитайте зависимость коэффициента поверхностного натяжения адсорбента от степени заполнения поверхности адсорбатом  $\theta$  для модели идеальной адсорбции из газовой фазы по Ленгмюру. Коэффициент поверхностного натяжения поверхности адсорбента до адсорбции равен  $\sigma_0$ , площадь элементарного места адсорбции на поверхности адсорбента равна  $a$ . Считать, что адсорбция не приводит к изменению парциального давления адсорбата в газовой фазе.

## **6. Использование статистических методов для описания химического равновесия в идеальных системах**

### *6.1. Статистическое описание идеальных газофазных систем*

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

*6.2. Определения равновесного состава газофазных систем в подходе статистической термодинамики*

Химический потенциал. Константа равновесия  $K_N$ . Выражения для константы равновесия  $K_p$ .

*6.3. Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации.*

### **6.1. Статистическое описание идеальных газофазных систем**

276. (1/3-95). На примере одноатомного газа, обладающего электронными и поступательными степенями свободы, показать, что его энтропия, найденная статистическим методом, действительно является экстенсивной функцией состояния.

277. (3/Э-96). Для молекулы HD известно, что  $T_{\text{rot}} = 65$  К. Оценить вращательную теплоемкость одной такой молекулы при  $T = T_{\text{rot}}$ . Какова будет полная мольная теплоемкость газа из HD при указанной температуре?

278. (1/2-94). Атомы идеального одноатомного газа могут находиться в двух состояниях: на энергетическом уровне  $\epsilon_1$  со статвесом 1 и на энергетическом уровне  $\epsilon_2$  со статвесом 3. Найдите, а) чему равна внутренняя энергия газа при  $T \rightarrow \infty$  и б) какая доля атомов находится на уровне с энергией  $\epsilon_2$  при  $T \rightarrow \infty$ .

279. (5/3-01). Найти мольную  $C_p$  для одноатомного газа при температуре 300 К в ситуации, когда молекулы газа имеют  $n$  электронно-возбужденных уровней, отстоящих от основного на одинаковом расстоянии  $\epsilon = 0,1$  эВ. Рассмотреть ситуации  $n = 1; 2; 3$ .

280. (4/3-02). В газовой фазе при стандартных условиях согласно справочным данным энтропия атома хлора  $\text{Cl}(\text{г})$  равна  $S_{298}^0 = 165,08$  Дж/моль К, а для иона  $\text{Cl}^-(\text{г})$  энтропия  $S_{298}^0 = 153,25$  Дж/моль К. С чем связано это различие? Ответ обоснуйте расчетом.
281. (2/3-05). Энтропия одноатомного газа Хе ( $M_{\text{Хе}} = 131,3$  г/моль) при стандартных условиях равна  $S_{\text{Хе}}^0 = 169,7$  Дж/(моль К), а стандартное значение энтропии некоторого другого одноатомного газа –  $S_{\text{Х}}^0 = 126,1$  Дж/(моль К). Какой это газ?
282. (2/Э-05). Найти зависимость электронной составляющей энтропии  $S_{\text{эл}}$ , внутренней энергии  $U_{\text{эл}}$  и теплоемкости  $C_{v, \text{эл}}$  атома с двумя электронными уровнями от температуры, если факторы вырождения этих уровней равны 1, а характеристическая температура электронного возбуждения равна  $\theta$ . Оцените температуру, при которой электронная теплоемкость этого атома максимальна, если  $\theta = 1267$  К.
283. (2/2-94). Зависимость теплоемкости кристалла простого вещества от температуры при низкой температуре описывается выражением  

$$C_v = 1,26 \cdot 10^{-3} T^3 \text{ Дж}/(\text{г-атом}\cdot\text{К})$$
Найдите термодинамическую вероятность состояния 1 г-атома этого кристалла при 20 К.
284. (5/Э-00). Зависимость теплоемкости кристаллического тела, составленного из одноатомных молекул, при низких температурах описывается уравнением  

$$C_v = 1,26 \cdot 10^{-3} T^3 \text{ Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}.$$
Найти количество заполненных энергетических состояний, приходящихся на одну молекулу кристалл-образующего вещества при 20 К.
285. (5/3-00). Молекулы  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  имеют очень близкие молекулярные постоянные, однако при этом обладают практически одинаковыми теплоемкостями и значительным различием в энтропии:

	$C_{v(298 \text{ К})}$ , Дж/моль·К	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К
CO	29,15	197,4
$\text{N}_2$	29,10	191,5

Объяснить данные таблицы и найти аналитическое выражение для различия энтропии  $S_{298}^0$  упомянутых молекул.

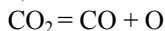
286. (1/3-98). Некоторое гипотетическое вещество состоит из неподвижных атомов, способных существовать только в одном из трех состояний с энергиями 0,  $\varepsilon$  и  $\varepsilon$  (два состояния имеют одинаковую энергию). Найдите статистическую сумму  $Q$  и теплоемкость  $C_V$  для 1 моля этого вещества через  $\varepsilon$ ,  $T$  и универсальные постоянные. Постройте график зависимости  $C_V$  от  $T$  для этого вещества.
287. (4/3-99). Каждая из  $N$  частиц идеального атомарного газа может находиться на одном из двух электронных энергетических уровней:  $\varepsilon_1$  со статвесом 1 и  $\varepsilon_2$  со статвесом 3. Какова внутренняя энергия и теплоемкость газа при  $T \rightarrow \infty$ ? Какая доля частиц газа имеет энергию  $\varepsilon_1$  при  $T \rightarrow \infty$ ?
288. (4/3-00). Молекула  $A_2B$  характеризуется тремя частотами собственных колебаний  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $9 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$  и  $10^{14} \text{ c}^{-1}$ . Найти теплоемкость  $C_V$  газообразного вещества  $A_2B$  при температурах 100 и 1000 К. Найти значение  $C_V$  при очень высокой температуре, полагая отсутствие электронных возбуждений и диссоциации молекул. Оценить температуру, значение которой начинает соответствовать понятию «очень высокой».

## **6.2. Определения равновесного состава газофазных систем в подходе статистической термодинамики**

289. (2/3-95). Найти температурную зависимость константы равновесия физической адсорбции двухатомной молекулы на гладкой плоской поверхности.
290. (3/3-97). Оцените ожидаемую температурную зависимость энтальпии адсорбции бензола на металлическом никеле при температурах выше колебательной температуры молекул бензола.
291. (6/3-05). Запишите с точностью до множителя, как зависит давление водорода над поверхностью металлической меди от температуры и количества адсорбированного водорода, если известно, что адсорбция протекает по механизму Лэнгмюра и адсорбированный атом водорода на поверхности металла локализован? Количество

центров адсорбции на поверхности  $\Gamma_s$ . Теплота адсорбции 80 кДж/моль. Можно полагать, что  $T \ll \theta_{\text{кол H}_2}$ .

292. (4/2-94). Найдите температурную зависимость константы равновесия реакции



в газовой фазе в диапазоне температур 1000–1500 К, если известно, что энергия связи С-О в молекуле  $\text{CO}_2$  равна 498,7 кДж/моль, длина этой связи равна 0,1167 нм и 0,1128 нм в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  соответственно, а частоты колебаний в молекуле  $\text{CO}_2$  составляют  $\nu_1 = 1351 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 2396 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 = \nu_4 = 672 \text{ см}^{-1}$ , а в молекуле  $\text{CO} - \nu = 2170 \text{ см}^{-1}$ .

Электронные возбуждения частиц не учитывать.

293. (1/3-97).\* Используя методы статистической термодинамики, найти температурную зависимость константы равновесия  $K_p$  для газофазной диссоциации двухатомной молекулы. Привести график ожидаемого изменения  $K_p$  в широкой области температур.

294. (6/3-99). Как зависит от температуры константа равновесия для реакции окисления водорода кислородом в газовой фазе? Получить выражение для зависимости  $\ln(K_p)$  от  $T$  с точностью до постоянного слагаемого в приближениях  $\theta_{\text{rot}} \ll T \ll \theta_{\text{vib}}$  и  $\theta_{\text{vib}} \ll T \ll \theta_{\text{el}}$ . Корректны ли такие приближения? Считать энергии связи  $D_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ кДж/моль}$ ;  $D_{298}^{\circ}(\text{O}-\text{H}) = 427,5 \text{ кДж/моль}$ ;  $D_{298}^{\circ}(\text{O}-\text{O}) = 498 \text{ кДж/моль}$ .

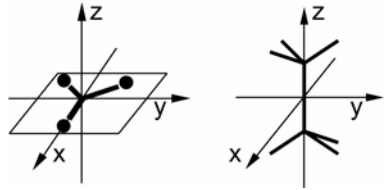
295. (6/Э-07). Определите аналитический вид температурной зависимости константы равновесия реакции  $3 \text{ A}_2 \leftrightarrow 2 \text{ A}_3$ . Известно, что трехатомная молекула  $\text{A}_3$  имеет нелинейное строение и вклады колебаний в статистические суммы  $\text{A}_2$  и  $\text{A}_3$  пренебрежимо малы.

296. (4/3-03). Определить равновесные концентрации орто- и пара-водорода при температурах 50, 100 и 300 К, если известно, что при превращении  $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$  выделяется 1,418 кДж / моль теплоты.

297. (3/3-04) Найти зависимость эффективной мольной теплоёмкости  $C_v^{\text{эф}}$  от температуры для 1 моля смеси орто- (спин 0) и пара- (спин 1) водорода. Известно, что при переходе молекулы водорода из орто- в пара- состояние выделяется  $\Delta H^{\circ} = -1,418 \text{ кДж/моль}$  тепла.

298. (6/3-01). Оценить константу равновесия для реакции  $C_2H_6 = 2 \cdot CH_3$  при 300 К и 1000 К, если известно, что для метильного радикала:

$I_x = I_y = 2,5 \cdot 10^{-47}$  кг м<sup>2</sup>,  $I_z = 5 \cdot 10^{-47}$  кг м<sup>2</sup>; для этана:  $I_x = I_y = 40 \cdot 10^{-47}$  кг м<sup>2</sup>, момент инерции вращения одной  $-CH_3$ -группы этана относительно оси С-С связи  $5 \cdot 10^{-47}$  кг м<sup>2</sup>. Энергию связи С-С принять равной 300 кДж/моль. Считать, что при 1000 К внутреннее вращение в молекуле этана разморожено. Колебаниями пренебречь.



299. (5/3-02). Рассчитайте константу равновесия  $K_p$  реакции диссоциации закиси азота ( $N_2O$ ) на молекулярный азот и атомарный кислород при 1000 К. Энергия диссоциации  $N_2O$  на  $N_2$  и  $O$  – 161,3 кДж/моль.

	Форма и симметрия	Межъядерное расстояние, Å	Частоты колебаний, см <sup>-1</sup>
$N_2O$	N=N-O, линейная, несимметричная	N=O 1,184	2224
		N=N 1,128	1285
			589
			589
$N_2$	Линейная	1,10	2358

300. (6/Э-02). В сосуде постоянного объема в газовой фазе в равновесии находятся изомеры А и В вещества с молекулярной массой М. Температура низкая, так что полные вращательные статсуммы для А и В соответственно равны

$$Z_{rot}(A) = 1 + 3e^{-\frac{\theta_A}{T}}; \quad Z_{rot}(B) = 1 + 3e^{-\frac{\theta_B}{T}}.$$

Колебательные степени свободы не возбуждены. Перепад энергии основных колебательных уровней для изомеров А и В равен  $\Delta E_0$ . Общее число молекул в системе  $N_0$ . Определить кажущуюся теплоемкость системы.

301. (5/3-99). Для реакции  $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$  тепловой эффект реакции при абсолютном нуле температур  $\Delta U_0^0 = 650$  Дж/моль. Оценить значение  $K_p$  при  $T \sim 300$  К и  $> 2000$  К. Расстояния между атомами  $r_i$  и силовые постоянные  $\alpha = 4\pi^2\nu^2\mu$  считать одинаковыми для всех

рассматриваемых молекул (здесь  $\nu$  – частота колебаний в молекуле,

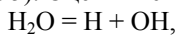
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{– приведенная масса двухатомной молекулы.)}$$

$$\nu_{\text{HH}} = 4400 \text{ см}^{-1}.$$

302. (2/Э-94). При каком давлении молекулярный водород может оказаться диссоциированным наполовину при температуре 500 °С? Известно, что энергия связи Н–Н в молекуле водорода составляет 435,9 кДж/моль, а длина этой связи – 0,741 Å. Как изменится результат, если водород будет полностью дейтерированным? Энергию и длину связи в последнем случае считать прежними.

303. (2/3-96). Рассчитать стандартное абсолютное значение энтропии образования газообразного атома кислорода при 298,15 К, пренебрегая спин-орбитальным расщеплением основного уровня. В какую сторону и почему полученный результат будет отличаться от «точного» табличного значения.

304. (6/Э-95). Оценить степень диссоциации газообразной воды по реакции



при температуре 1000 °С и атмосферном давлении, если известно, что в молекуле воды длина связи О–Н равна 0,0957 нм, валентный угол Н–О–Н 104,5°, энергия ионизации 12,6 эВ, частоты колебаний молекулы  $\nu_1 = 3652 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$ . Для О–Н-радикала длина связи О–Н равна 0,097 нм, частота колебаний  $\nu_{\text{O-H}} = 3735 \text{ см}^{-1}$ , энергия ионизации 4,35 эВ. Возбуждением электронных степеней свободы пренебречь. Энергия разрыва связи О–Н в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  по реакции  $\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}$  равна 498,7 кДж/моль, а в радикале  $\text{OH}$  по реакции  $\text{OH} = \text{O} + \text{H} - 427,8 \text{ кДж/моль}$ .

305. (4/3-96). В термостате при стандартных условиях (суммарное давление в термостате 1 атм, температура 298 К) находится один моль идеального газа, способного к диссоциации по реакции



Газ В тоже идеальный. Молекулярные статсуммы А и В связаны соотношением  $\ln(z_A/z_B^2) = \varepsilon/kT$ . Найти равновесную степень диссоциации А. Расчет статсумм производился от нулевого уровня каждого газа энергии.



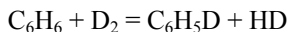
306. (3/3-98). Для реакции диссоциации молекулярного водорода



рассчитать константу равновесия  $K_p$  при  $T = 3000 \text{ K}$  статистическим методом.  $\gamma_{\text{H-H}} = 0,7$ ,  $\theta_{\text{хар}} = 6300 \text{ K}$ , энергия диссоциации  $D_0^0 = 350 \text{ кДж/моль}$ . Электронным возбуждением пренебречь.

307. (4/3-98). В предварительно откачанный сосуд с 0,25 г силикагеля напустили 1 ммоль  $\text{D}_2$ . Найти равновесный состав газовой фазы и концентрацию поверхностных гидроксильных групп после реакции изотопного обмена. При расчетах пренебречь изотопными эффектами, связанными с различием энергетических и массоразмерных характеристик молекул и молекулярных групп. Концентрация поверхностных OH-групп на  $\text{SiO}_2$  8 мкмоль/ $\text{м}^2$  и не зависит от температуры и давления, удельная площадь поверхности силикагеля 500  $\text{м}^2/\text{г}$ .

308. (2/3-97). Используя методы статистической термодинамики, найти ожидаемое стандартное значение изменения энтропии, а также константу равновесия для реакции дейтерирования бензола



в газовой фазе в области невысоких температур.

### ***6.3. Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации***

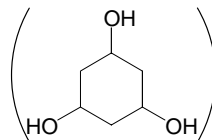
309. (5/3-08). Природное содержание изотопа  $^{18}\text{O}$  составляет 0,2 %. Известно, что мольная доля молекул озона  $\text{O}_3$  с молекулярной массой 50 составляет  $6 \cdot 10^{-3}$ , а с молекулярной массой 52 –  $1,2 \cdot 10^{-5}$ . Можно ли из этих данных сделать вывод о симметрии молекул озона?

310. (5/3-03). Оценить количество  $\text{CD}_3\text{H}$  в системе после установления полного термодинамического равновесия, если исходно в систему ввели 1 моль  $\text{CD}_4$  и 2 моля  $\text{H}_2$ .

311. (5/Э-04). \* Природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет 1,12 % всего углерода, а дейтерия  $^2\text{H}$  –  $1,6 \cdot 10^{-4}$  всего водорода. Определить минимальную работу, необходимую для выделения 1 моля «сверхтяжелого» метана  $^{13}\text{CD}_4$  в изобарном процессе при 300 K,

предполагается, что чистый метан доступен в неограниченных количествах.

312. (6/Э-06). 2 моля равновесной смеси частично дейтерированного метана, содержащей атомы D и H в соотношении 3:1, смешивают с 1 молем чистого метана  $\text{CH}_4$  при 298 K и давлении 1 атм. Определите изменение энтропии системы в этом процессе до установления полного равновесия, предполагая, что  $\Delta H_{298}^0$  реакций изотопного обмена равны нулю.
313. (4/Э1-94,99). Определите изменение энтропии, вызванное в одном моле  $\text{HDO}$  исчерпывающе полным дейтерообменом по реакции  $\text{HDO} + \text{D}_2 = \text{D}_2\text{O} + \text{HD}$ .
314. (1/3-96). Найти изменение энтропии (после установления полного термодинамического равновесия) при смешении трех жидких компонентов: 1 моля  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 моля  $\text{D}_2\text{O}$  и 2 молей растворителя, не содержащего обменивающихся атомов водорода. Для простоты массы протия и дейтерия можно считать одинаковыми.
315. (3/Э-00). Образец изотопно-меченой воды приготовили добавлением 110 г  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  к 900 г  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Определить число линейно независимых реакций изотопного обмена и рассчитать равновесный состав смеси, полагая энергетическую эквивалентность всех изотопмеров. Найти энтропию смешения при получении данной смеси.
316. (6/Э-01). Найти равновесный состав системы, первоначально содержавшей 8 молей  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 4 моля  $\text{D}_2\text{O}$ . Считать, что в условиях нахождения системы протоны  $-\text{CH}_3$ -группы не подвержены изотопному обмену. Влиянием изотопного состава на энергетические характеристики молекул и вращением молекул можно пренебречь. Как изменится результат при учете внутренних вращений в молекуле метанола?
317. (5/3-05). Рассчитать равновесный состав в смеси дейтерозамещенного флюороглицина, если замещение H на D происходит только в OH-группах, а мольные доли атомов H и D в смеси соответственно равны 0,3 и 0,7.



318. (3/3-01). К 1 молю нафталина, находящемуся в газовой фазе при давлении 10 Па и температуре 400 К, добавили 4 моля молекулярного дейтерия. Найдите, какое количество молекулярного протия будет находиться в газовой фазе после завершения реакции изотопного обмена при той же температуре, если различием в энергетике дейтерированных и обычных соединений, а также вкладом поступательных степеней свободы можно пренебречь.
319. (3/Э-98). Молярные доли стабильных изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^2\text{H}$  в природных образцах углерода и водорода равны  $1,12 \cdot 10^{-2}$  и  $1,6 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Определите минимальную работу по выделению 1 моля газообразного «сверхтяжелого метана»  $^{13}\text{C}(^2\text{H})_4$  в изобарном процессе, приводимом при  $T = 300 \text{ K}$ . Исходным сырьем служит природный газ с содержанием метана 65 мол. %, доступный в неограниченных количествах.
320. (6/3-00). Система представляет собой сосуд с перегородкой, в одной половине которого находится 8,5 г  $\text{NH}_3$  при  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ , а в другой 10 г  $\text{ND}_3$  при той же температуре. Найдите изменение энтропии системы при установлении полного равновесия после удаления перегородки. Считать, что смешение происходит изотермически.

## Решения некоторых задач

### 1. Основные понятия химической термодинамики

При решении этих задач очень полезно использовать метод якобианов, заключающийся в том, что частные производные, требующие преобразования, переводят в якобиан по очевидному соотношению:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}, \quad (1)$$

а затем преобразуют якобиан, используя следующие три алгебраические тождества:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(v, u)}{\partial(y, x)}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}\right)^{-1} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(w, z)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(w, z)}. \quad (4)$$

Отметим также, что все четыре соотношения Максвелла тождественны одному единственному соотношению, записанному через якобиан:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (5)$$

Приведенный выше метод и будет использован ниже при решении задач.

Кроме того, полезно использовать алгебраическое соотношение между частными производными:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \quad (6)$$

и не забывать Второе начало термодинамики и определения теплоемкостей:

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (7)$$

10. (1/Э-06).\* Известно термическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса:  $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ . Выведите калорическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса  $U = U(T, V)$ .

Решение. В дифференциальной форме калорическое уравнение состояния записывается как  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ .

Из Второго начала  $dU = TdS - PdV$  следует, что

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

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

Таким образом,  $dU = \left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right)dV + c_V dT$  (для любого газа).

Для идеального газа множитель при  $dV$  равен нулю. Для газа Ван-

$$\text{дер-Ваальса} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\left(\frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}\right)}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{(V-b)} = \frac{P + \frac{a}{V^2}}{T} \quad \text{и,}$$

$$\text{следовательно,} \quad dU = \frac{a}{V^2} dV + c_V dT.$$

Требуемое калорическое уравнение получаем интегрированием  $dU$ .

16. (1/Э-05).\* Углекислый газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса с параметрами  $a = 0,364 \text{ Дж м}^3 \text{ моль}^{-2}$  и  $b = 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ . Оцените изменение внутренней энергии в процессе сжатия одного моля  $\text{CO}_2$  с объема  $V_1 = 10 \text{ л}$  до  $V_2 = 1 \text{ л}$ , проводимом при  $298 \text{ К}$ :

Решение: В дифференциальной форме калорическое уравнение состояния записывается как (см. решение выше)

$$\Delta U = \int_{V_2}^{V_1} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV.$$

Для газа Ван-дер-Ваальса (см. решение выше)

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = -0,364 (10^3 - 10^2) \text{ Дж} = -330 \text{ Дж}.$$

17. (2/1-06).\* Доказать соотношение  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{P - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V T}{C_V}$ . Как будет изменяться при адиабатическом расширении в вакуум температура неидеального газа с фактором сжимаемости  $\frac{PV}{RT} \equiv Z(V, T)$ ?

Решение. Сначала обсудим, что означает «адиабатическое расширение в вакуум». Расширение в вакуум – это необратимый (и, следовательно, неравновесный) процесс. Поэтому условие адиабатичности ни в коем случае не означает  $S = \text{const}$ , хотя для равновесного процесса это было бы верно. Поскольку при расширении в вакуум газ не совершает работы, то в соответствии с Первым началом адиабатичность означает постоянство внутренней энергии:  $U = \text{const}$ . Таким образом, соотношение, которое требуется доказать, и даст ответ на вопрос задачи (на самом деле, в текст задачи просто введена подсказка).

$$\begin{aligned} \text{Итак, докажем соотношение: } \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U &= \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, U)} = \\ &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = - \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right) \frac{1}{C_V} = \frac{P - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V T}{C_V}. \text{ Доказано.} \end{aligned}$$

$$\text{Теперь применим к } P = \frac{Z(T, V)RT}{V}$$

$$P - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V T = P - \frac{ZRT}{V} - \frac{RT^2}{V} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = - \frac{RT^2}{V} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V.$$

$$\text{Ответ: } \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{RT^2}{VC_V} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V.$$

24. (2/1-04).\* Показать, что  $c_p - c_v = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}$

Решение. Сначала упростим выражение:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \text{ а } \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \text{ Требуется показать, что}$$

$$c_p - c_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{это — задача 20}).$$

$$c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} = T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)}.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{c_v}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \\ &= \frac{c_v}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = \frac{c_v}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Подставляем:  $c_p = c_v - T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2$  (это — задача 21).

Преобразуем:  $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  и получаем требуемое тождество.

27. (1/1-06). \* Обратимые процессы, в ходе которых теплоемкость системы  $C$  остаётся постоянной, называют политропными. Найдите зависимость  $P(V, T)$  для политропного процесса (уравнение политропы) для идеального газа. Какие политропные процессы вам известны?

Решение. Из Первого начала  $\delta Q = CdT = dU + PdV$ . По условию газ идеальный:  $dU = C_v dT$ . Тогда  $(C - C_v)dT = PdV$ .

Из термического уравнения состояния идеального газа следует, что  $dT = \frac{PdV + VdP}{R}$ . Тогда, заменив  $dT$ , получим  $VdP = -\frac{C_p - C}{C_v - C} \cdot PdV$ .

Интегрируем и получаем уравнение состояния  $PV^n = const$ , где  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$ .

Хорошо известные всем политропы: изобара ( $n = 0, C = C_p$ ); изохора ( $n = \infty, C = C_v$ ); адиабата ( $n = \gamma = C_p/C_v, C = 0$ ).

$PV = const$  (изотерма) — это тоже политропный процесс, но теплоемкость в этом случае не имеет смысла ( $C \rightarrow \infty$ ).

32. (1/Э-04).\* Распространение звука в идеальном газе можно рассматривать как адиабатический процесс. Из гидродинамики известно, что скорость звука  $c = \{(\partial P/\partial \rho)_{\text{адиаб}}\}^{0,5}$ , где  $P$  – давление, а  $\rho$  – плотность газа. Найти скорость звука в гелии при комнатной температуре, если теплоемкость одноатомного идеального газа  $C_v = 3/2 R$ , атомный вес  $M_{\text{He}} = 4$ .

Решение. 
$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s = \left(\frac{\partial P}{\partial(M/V)}\right)_s = -V^2 M \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s = -V^2 M \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)}.$$

$$\frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, S)} = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$c = V \left( -\frac{1}{M} \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right)^{0,5} = \sqrt{\frac{1}{M} \frac{c_p}{c_v} RT}$$

$$c = \sqrt{\frac{1}{4 \cdot 10^{-3}} \frac{5}{3} 8,314 \cdot 298} \text{ м/с} = 1016 \text{ м/с}$$

37. (2/1-98).\* Вычислить изменение потенциала Гиббса в процессе затвердевания 1 кг переохлажденного бензола при 268,2 К. Давление насыщенного пара твердого бензола при 268,2 К 2279,8 Па, а над жидким бензолом при этой же температуре – 2639,7 Па. Вывести формулы для расчета. Пары бензола считать идеальным газом.

Решение. Задача может быть решена через химические потенциалы, однако в этом разделе предполагается, что студент не знаком еще с этим понятием.

Изменением потенциала Гиббса в процессе  $J \rightarrow T$  может быть представлено как сумма  $\Delta G$  в последовательных процессах:  
 1) испарения до достижения равновесия ( $P_1 = P_{\text{н.п.}}^{\text{ж}} = 2639,7$  Па);  
 2) изотермическое расширение пара до  $P_3 = P_{\text{н.п.}}^{\text{т}} = 2279,8$  Па;  
 3) равновесная кристаллизация насыщенного пара в твердую фазу.

$$\Delta_{J \rightarrow T} G = \Delta_1 G + \Delta_2 G + \Delta_3 G.$$

$\Delta_1 G$  и  $\Delta_3 G = 0$ , так как фазовые переходы осуществляются при  $P$  и  $T$ , соответствующих равновесному сосуществованию фаз.

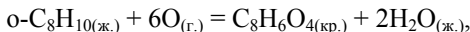
$$\Delta_2 G = \int_{P_1}^{P_3} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \int_{P_1}^{P_3} V dP. \text{ Для идеального газа } PV = RT \text{ и}$$

$$\Delta_2 G = RT \ln \frac{P_3}{P_1} = 8,314 \cdot 268,2 \cdot \ln \frac{2279,8}{2639,7} \text{ Дж/моль} = -326,84 \text{ Дж/моль}$$



1 кг бензола – это 12,82 моль и  $\Delta_2 G = 4,19$  кДж.

45. (3/1-06).\* Оценить величину энергии связи в молекуле  $O_2$ , если известно, что изобарный тепловой эффект каталитической реакции окисления орто-ксилола до фталевой кислоты, записываемой уравнением



равен  $-2824,49$  кДж/моль. Теплота сгорания фталевой кислоты равна  $3223,33$  кДж/моль.

	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_{p, 298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$\Delta_{\text{исп}} H$ , кДж/моль	$t_{\text{кип}}$ , °C
$\text{CO}_2$ (г)	-393,51	213,79	37,14	–	–
$\text{H}_2\text{O}$ (ж)	-285,83	70,08	75,3	40,66	100
$\text{H}_2\text{O}$ (г)	-241,82	188,72	33,6	40,66	100
о-ксилол(ж.)	-24,43	247	187,0	36,24	144

Решение. Сначала определим  $\Delta_f H_{\text{ф.к.}}$ . По условию, для реакции  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{4(\text{кр.})} + 7,5\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$   $\Delta_r H_{\dots} = -3223,33$  кДж/моль.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^0 \text{ или } -3223,33 = -8*393,51 - 3*285,83 - \Delta_f H_{\text{ф.к.}},$$

$$\Delta_f H_{\text{ф.к.}} = -782,24 \text{ кДж/моль.}$$

Теперь найдем  $\Delta_f H_O$ :

$$o\text{-C}_8\text{H}_{10(\text{ж.})} + 6\text{O}_{(\text{г.})} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{4(\text{кр.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})} \quad \Delta_r H = -2824,49 \text{ кДж/моль}$$

$$-2824,49 = -782,24 - 2*285,83 + 24,43 - 6*\Delta_f H_O,$$

$$\Delta_f H_O = 249,17 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия связи – это энергия диссоциации по реакции  $\text{O}_2 = 2 \text{O}_{(\text{г.})}$

$$E_{\text{св}} \approx \Delta_r U = \Delta_r H - \Delta_r \nu RT = 2*\Delta_f H_O - \Delta_r \nu RT = 495,86 \text{ кДж/моль.}$$

## 2. Химическое равновесие в гомогенных системах

52. (4/1-97)\* Для процесса диссоциации идеального газа  $A_2 = 2A$  выразить в явном виде зависимость константы равновесия  $K_p$  от степени диссоциации  $\alpha$ , измеряемой в изобарном и изохорном процессах. При каком начальном давлении  $P^0(A_2)$  будет достигаться  $\alpha = 0,5$  в этих случаях, если  $K_p = 1$  бар?

Решение.

При проведении процесса в изобарных условиях:

$$K_p = \frac{P_A^2}{P_{A_2}} = P_\Sigma \frac{(2\xi)^2}{(n^0 - \xi)(n^0 + \xi)} = P_\Sigma \frac{(2\xi)^2}{(n^0)^2 - \xi^2} = P_\Sigma \frac{(2\alpha)^2}{1 - \alpha^2},$$

откуда при  $K_p = 1$  и  $\alpha = 0,5$ ,  $P^0(A_2) = P_\Sigma = 0,75$  бар.

Если процесс вести изохорно, то в равновесном состоянии

$$K_p = \frac{P_A^2}{P_{A_2}} = \frac{RT}{V} \frac{(2\xi)^2}{(n^0 - \xi)} = \frac{n^0 RT}{V} \frac{(2\alpha)^2}{(1 - \alpha)} = P_{A_2}^{нач} \frac{(2\alpha)^2}{(1 - \alpha)}.$$

После подстановки  $K_p = 1$  и  $\alpha = 0,5$  находим:  $P^0(A_2) = 0,5$  бар.

67. (3/1-99)\*. Для реакции диссоциации  $Br_2(\text{газ}) = 2Br(\text{газ})$

зависимость константы равновесия от температуры в единицах СИ имеет вид:  $\ln K_p = -23009/T + 0,663 \ln T + 8,12$

Оценить энергию связи в молекуле  $Br_2$ .

Решение.  $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^0(T)}{R}\right)$

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\frac{\Delta_r H^0(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^0(T)}{R} = -\frac{\Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r c_p \cdot (T - 298)}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r c_p \cdot \ln \frac{T}{298}}{R} = \\ &= -\frac{\Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r c_p + \Delta_r c_p \ln T}{RT} + \left( \frac{\Delta_r c_p (1 - \ln 298) + \Delta_r S_{298}^0}{R} \right). \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 \approx (23009 + 298 \cdot 0,663)R = 192,94 \text{ кДж/моль.}$$

Энергию связи в современной справочной литературе определяют как  $\Delta_r U_{298}^0$  (для стандартного состояния вещества):

$$\Delta_r U_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r (PV)_{298} = \Delta_r H_{298}^0 - 298R = 190,46 \text{ кДж/моль;}$$

$$\text{либо как } \Delta_r U_{0K}^0 = 23009 R = 191,3 \text{ кДж/моль}$$

72. (4/1-08).\* Газообразный углеводород 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	$\Delta_f G^0_{(\text{газ})}$		$S^0_{(\text{газ})}$ Дж/моль·К
	кДж/моль		
А (Перилен)	253,2	-734,7	987,9
В (Бензопирен – е)	253,2	-740,5	993,7
С (Бензопирен – а)	262,4	-737,0	999,4

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

Решение.

$$K_{P1} = \exp\left(-\frac{\Delta_{r1}G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-740500 + 734700}{8,31 \cdot 1000}\right) = \exp(+0,698) = 2.$$

$$K_{P2} = \exp\left(-\frac{\Delta_{r2}G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-737000 + 734700}{8,31 \cdot 1000}\right) = \exp(+0,277) = 1,32.$$

Состав смеси:

$$x_A = \frac{P_A}{P_A + P_B + P_C} = \frac{1}{1 + K_{P1} + K_{P2}} = 0,23$$

$$x_B = \frac{P_B}{P_A + P_B + P_C} = \frac{K_{P1}}{1 + K_{P1} + K_{P2}} = 0,46$$

$$x_C = \frac{P_C}{P_A + P_B + P_C} = \frac{K_{P2}}{1 + K_{P1} + K_{P2}} = 0,3$$

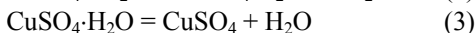
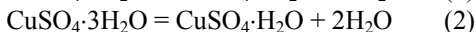
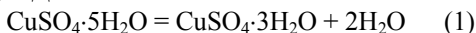
При увеличении температуры:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{x_B}{x_A} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P_B}{P_A} \right) = \frac{\partial K_{P1}}{\partial T} = K_{P1} \frac{\Delta_{r1}H^0}{RT^2} = 0.$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{x_C}{x_A} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P_C}{P_A} \right) = \frac{\partial K_{P2}}{\partial T} = K_{P2} \frac{\Delta_{r2}H^0}{RT^2} = K_{P2} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} > 0.$$

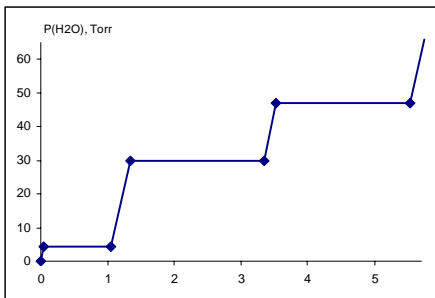
В равновесной смеси при повышении температуры будет повышаться мольная доля вещества С, соотношение В:А будет постоянным. Однако рост  $K_{P2}$  очень «медленный» – порядка 0,1 % на 1 К, поэтому преобладать будет изомер В.

96. (4/2-00). \* Для систем



давление насыщенного пара при 50 °С равно соответственно 47, 30 и 4,4 торр. В герметичный сосуд небольшого объема поместили 1 моль безводного сульфата меди, откачали и затем стали вводить пары воды при данной температуре. Нарисовать зависимость давления паров воды в системе от количества введенных молей воды. Пояснить приведенный рисунок.

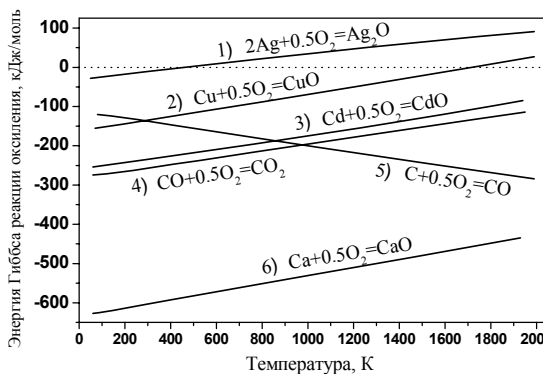
Решение. При давлении паров воды менее 4,4 торр, насыщение парами воды не достигается ни для одной реакции. Давление паров воды растет пропорционально количеству введенной воды. После достижения давления 4,4 торр ( $n_{\text{H}_2\text{O}} = \delta$ ) равновесно сосуществуют моногидрат сульфата меди и безводный сульфат, соотношение этих фаз определяется количеством введенной воды, но, пока сосуществуют обе фазы, давление паров воды составляет 4,4 торр. Максимальное количество воды, при вводе которого  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,4$  торр, составляет  $\delta + 1$  моль.



Дальнейшее добавление в систему воды приведет к дальнейшему росту давления паров воды, пока не будет достигнуто давление 30 торр (количество введенной воды составит  $6,8\delta + 1$  моль). При дальнейшем добавлении воды происходит превращение моногидрата в тригидрат. Сосуществование этих фаз в равновесии требует давления паров воды 30 торр. Полное превращение моногидрата в тригидрат будет достигнуто при  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 6,8\delta + 3$  моль.

При достижении давления 47 торр в равновесии находится реакция (1). Равновесное давление 47 торр поддерживается в диапазоне введенной воды от  $10,7\delta + 3$  моль до  $10,7\delta + 5$  моль. Дальше давление паров воды опять будет линейно повышаться с увеличением количества введенной воды.

107. (2/1-07).\* Зависимости  $\Delta_r G^0(T)$  реакций окисления ряда металлов, графита и CO (диаграммы Эллингхэма) приведены на рисунке.



Определите: 1) при какой  $T$  и какие металлы могут самопроизвольно восстанавливаться из соответствующих оксидов; 2) при какой  $T$  и какие металлы можно восстановить монооксидом углерода; 3) при какой  $T$  и какие металлы можно восстановить графитом? Парциальные давления всех газообразных веществ считать равными 1 атм.

Решение. Условие самопроизвольного процесса  $\Delta_r G < 0$ , при парциальных давлениях 1 атм это условие переходит в  $\Delta_r G^0 < 0$ .

Самопроизвольно восстанавливаются:

Ag при  $T > 490$  К по реакции  $Ag_2O = 2Ag + 0,5O_2$ ,  $-\Delta_{r1}G^0(T > 490) < 0$  и

Cu при  $T > 1720$  К по реакции  $CuO = Cu + 0,5O_2$ ,  $-\Delta_{r2}G^0(T > 1720) < 0$ .

Cd и Ca не восстанавливаются.

Монооксидом углерода восстанавливаются Ag, Cu и Cd при любой температуре:  $Ag_2O + CO = 2Ag + CO_2$ ,  $\Delta_r G^0 = \Delta_{r4}G^0 - \Delta_{r1}G^0 < 0$ ,

$CuO + CO = Cu + CO_2$ ,  $\Delta_r G^0 = \Delta_{r4}G^0 - \Delta_{r2}G^0 < 0$ ,

$CdO + CO = Cd + CO_2$ ,  $\Delta_r G^0 = \Delta_{r4}G^0 - \Delta_{r3}G^0 < 0$ .

Не восстанавливается кальций.

Графитом восстанавливаются:

Ag, при любой  $T$ :  $Ag_2O + C = 2Ag + CO$ ,  $\Delta_r G^0 = \Delta_{r5}G^0 - \Delta_{r1}G^0 < 0$ ,

Cu при  $T > 280$  К:  $CuO + C = Cu + CO$ ,  $\Delta_r G^0 = \Delta_{r5}G^0 - \Delta_{r2}G^0 < 0$ ,

Cd при  $T > 850$  К:  $CdO + C = Cd + CO$ ,  $\Delta_r G^0 = \Delta_{r5}G^0 - \Delta_{r3}G^0 < 0$ .

Не восстанавливается кальций.

### 3. Химическое равновесие в гетерогенных системах

110. (1/2-00).\* Зависимость температуры плавления Sn от давления (в бар) передается выражением:  $t(^{\circ}\text{C}) = 231,8 + 0,0032(P-1)$ .

Найти плотность твердого олова  $\rho_{\text{ТВ}}$ , учитывая, что  $Q_{\text{пл}} = 7,2$  кДж/моль и  $\rho_{\text{ж}} = 6,988$  г/см<sup>3</sup>.  
Молекулярная масса олова 119.

Решение. Для решения необходимо использовать уравнение Клаузиуса –

$$\text{Клапейрона: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.л.}} \bar{S}}{\Delta_{\text{ф.л.}} \bar{V}} = \frac{\Delta_{\text{ф.л.}} \bar{H}}{T_{\text{ф.л.}} \Delta_{\text{ф.л.}} \bar{V}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} \bar{H}}{T_{\text{пл}} M \left( \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{мс}}} \right)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{0.0032} \text{ бар/К} = 3,12 \cdot 10^7 \text{ Па/К}; \Delta_{\text{пл}} \bar{H} = 7,2 \text{ кДж/моль};$$

$$T_{\text{пл}} = 505 \text{ К}; M = 0.119 \text{ кг/моль}; \rho_{\text{ж}} = 6,988 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$$

$$\text{Отсюда следует ответ: } \rho_{\text{мс}} = 7,18 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$$

Обратите внимание: в справочнике при 298 К  $\rho_{\text{мс}} = 7,37 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Найденная нами величина – это плотность при  $T_{\text{пл}} = 505$  К. Коэффициент теплового расширения (298 К)  $\alpha_L(\text{Sn}) = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ . Из этой величины  $\rho_{\text{мс}}(505 \text{ К}) = \rho_{\text{мс}}(298 \text{ К}) \cdot 0,986 = 7,26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

Причина несовпадения на 40 % по  $\Delta_{\text{пл}} \bar{V}$  – приближенность линейной аппроксимации  $t(P)$  в условии задачи

153. (4/2-03).\* Равновесное давление пара над сконденсированным газом В равно 38 бар при 22 °С. Зависимость коэффициента активности нелетучего растворителя А от состава бинарного жидкого раствора, образованного веществами А и В, при этой температуре описывается уравнением  $\ln \gamma_A = -0,1x_B^2 - 0,8x_B^3$ . Определите численное значение константы Генри. Определите состав раствора, находящего в равновесии с газом В, если парциальное давление последнего равно 76 торр.

Решение:

Из выражения для коэффициента активности  $\gamma_1$  компонента 1 бинарного раствора, используя уравнение Гиббса – Дюгема  $x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$ , можно вывести выражение для  $\gamma_1$ .

Выведем это выражение в общем виде для  $\ln \gamma_1 = b_1 x_2^2 + c_1 x_2^3$ .

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = x_1 (2b_1 x_2 + 3c_1 x_2^2) dx_2 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

$$d \ln \gamma_2 = -(2b_1 x_1 + 3c_1 x_1 x_2) dx_2 = (2b_1 x_1 + 3c_1 x_1 (1 - x_1)) dx_1$$

$$\ln \gamma_2 = \int (-3c_1 x_1^2 + (2b_1 + 3c_1) x_1) dx_1 = (b_1 + \frac{3}{2} c_1) x_1^2 - 3c_1 x_1^3 + C$$

При  $x_1 \rightarrow 0, \gamma_2 \rightarrow 1, \ln \gamma_2 \rightarrow 0$  и, следовательно,  $C = 0$ .

$$\ln \gamma_2 = b_2 x_1^2 + c_2 x_1^3, \quad b_2 = b_1 + \frac{3}{2} c_1, \quad c_2 = -c_1.$$

Для условия данной задачи  $\ln \gamma_B = -0,7x_A^2 + 0,8x_A^3$ .

Константа Генри – это значение в предельно разбавленном растворе

$$K_{\Gamma} = \lim_{x_B \rightarrow 0} (P_B^0 \gamma_B) = \lim_{x_A \rightarrow 1} (P_B^0 \gamma_B) = \exp(0,1) P_B^0 = 42 \text{ атм.}$$

161. (3/2-05).\* Найти работу разделения эквимолярной бинарной неидеальной смеси на чистые компоненты при 298 К и атмосферном давлении, если известно, что логарифм коэффициента активности  $\gamma_1$  для этой смеси зависит от состава согласно уравнению:

$$\ln \gamma_1 = b_1 x_2^2 + c_1 x_2^3, \quad \text{где } b_1 = 0,5, c_1 = 1.$$

Решение. Из выражения для коэффициента активности  $\gamma_1$  компонента 1 бинарного раствора, используя уравнение Гиббса – Дюгема

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0,$$

можно вывести выражение для  $\gamma_2$  (см. выше решение задачи 155).

$$\ln \gamma_2 = b_2 x_1^2 + c_2 x_1^3, \quad b_2 = b_1 + \frac{3}{2} c_1, \quad c_2 = -c_1.$$

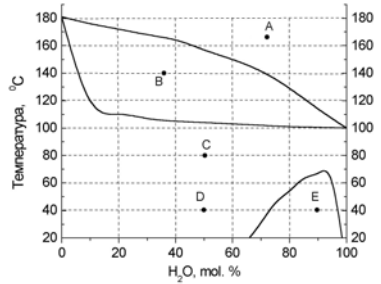
Для условия этой задачи  $b_2 = 2, c_2 = -1$ . Для эквимолярной смеси

$$\ln \gamma_1 = 0,5x_2^2 + x_2^3 = 0,25, \quad \ln \gamma_2 = 2x_1^2 - x_1^3 = 0,375$$

$$\gamma_1 = 1,28, \quad \gamma_2 = 1,455.$$

$$A = -G^M = -RT(x_1 \ln x_1 \gamma_1 + x_2 \ln x_2 \gamma_2) = 0,068RT = 168,4 \text{ Дж/моль}$$

180. (4/2-05).\* На рисунке приведена диаграмма состояния «температура – состав» для системы вода-фенол при давлении 760 торр. Определите, какие и какого состава фазы присутствуют в системе в точках А – Е. Нарисуйте схематично диаграмму при  $P = 100$  торр. Для воды  $\Delta_{исп}H = 40,66$  кДж/моль ( $t_{кип} = 100$  °С). Для фенола  $\Delta_{исп}H = 47,97$  кДж/моль ( $t_{кип} = 181,9$  °С).



Решение:

А – пар  $\sim 70\%$   $H_2O$ .

В – пар  $\sim 70\%$   $H_2O$  и раствор воды в феноле ( $x(H_2O) \sim 5\%$ ).

С – раствор ( $x(H_2O) \sim 50\%$ )

D = C

Е – раствор фенола в воде ( $x(H_2O) \sim 96\%$ ) и раствор воды в феноле ( $x(H_2O) \sim 73\%$ ).

При давлении 100 торр температуры кипения чистых компонентов можно оценить по формуле

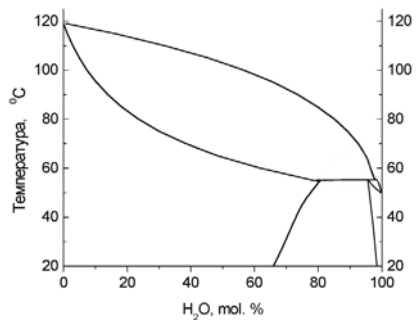
$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{исп}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ , которая получается интегрированием

уравнения Клапейрона – Клаузиуса для фазового перехода «жидкость–пар» в приближении  $\Delta_{исп}H = \text{const}$ .

Подставляя данные из задачи, получаем

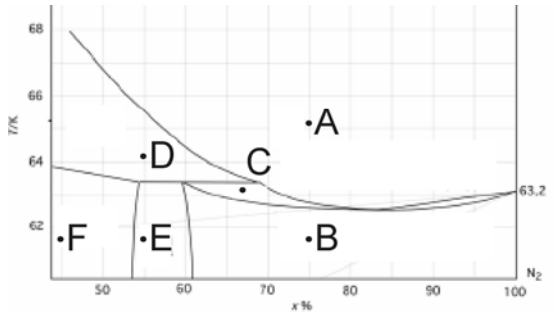
$T_{кип}(H_2O, 100 \text{ торр}) = 323 \text{ К}$ ,  $T_{кип}(\text{фенол}, 100 \text{ торр}) = 392,2 \text{ К}$

Зависимостью растворимости жидкостей друг в друге от давления можно пренебречь. Диаграмма при  $P = 100$  торр приведена на рисунке:





203. (5/2-07).\* На рисунке представлена фазовая диаграмма  $T(x)$  для бинарной системы «Ag – N<sub>2</sub>» в области фазовых переходов твердое – жидкость ( $T$  указана в К). Опишите фазовый состав в точках А–F.



(по данным: Long H. M., Di Paolo F. S., 1963, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., Vol. 59, p. 30–35).

- Решение. А – жидкий раствор аргона в азоте ( $x(\text{N}_2) = 75 \%$ )  
 В – твердый раствор Т1 аргона в азоте ( $x(\text{N}_2) = 75 \%$ )  
 С – 2 фазы: жидкость с  $x(\text{N}_2) \sim 70 \%$  и твердое Т1 с  $x(\text{N}_2) \sim 62 \%$   
 соотношение Ж/Т1  $\sim (67-62)/(70-67) = 5/3$   
 D – 2 фазы: жидкость с  $x(\text{N}_2) \sim 63 \%$  и твердое Т2 с  $x(\text{N}_2) \sim 40 \%$   
 соотношение Ж/Т2  $\sim (55-40)/(63-55) = 15/8$   
 E – 2 фазы: твердое Т1 с  $x(\text{N}_2) \sim 61 \%$  и твердое Т2 с  $x(\text{N}_2) \sim 54 \%$   
 соотношение Т1/Т2  $\sim (55-54)/(61-55) = 1/6$   
 F – 1 фаза: твердый раствор Т2 азота в аргоне ( $x(\text{N}_2) = 45 \%$ )

При анализе диаграммы необходимо учесть, что в соответствии с правилом фаз Гиббса линия солидуса – горизонтальная прямая, если в граничащих областях диаграммы существуют 3 фазы (например, в области D – Ж и Т2, а в области С – Ж и Т1). Если же линия солидуса – кривая, то в граничащих областях существуют только 2 фазы (например, по этой причине область В может быть только однофазной и содержит твердый раствор Т1).

214. (2/2-07).\* Для выделения чистой воды из морской вблизи берега моря вырыт колодец, стенки которого выполнены из материала, который можно рассматривать как идеальную селективную по воде мембрану, проницаемую для воды и не пропускающую растворенные в морской воде соли. Рассчитайте КПД такого способа. Мольную долю ионов в морской воде можно полагать равной 2 %.

Решение. Уровень воды в колодце ниже, чем в море из-за осмотического давления  $\pi$ . Работа, которую необходимо совершить для выделения

1 моля чистой воды, – это работа на подъём воды из колодца на высоту  $h = \pi / \rho g$  против силы тяжести  $F = g\rho\bar{V}$ . Если КПД насоса  $\eta$ , то совершенная работа составит

$$W = \eta\pi\bar{V} = \eta(CRT)\bar{V} = \eta\left(\frac{x}{\bar{V}}RT\right)\bar{V} = \eta xRT$$

(необходимо, конечно, помнить, что это уравнение для осмоса работает при мольной доле примеси  $x \ll 1$ , более корректная формула для осмотического давления  $\pi = \frac{RT \ln(1-x)}{\bar{V}}$ ).

Минимальная требуемая работа для выделения пресной воды из морской:

$$W_{\min} = G_{H_2O}^M = RT \ln(1-x) \xrightarrow{x \ll 1} xRT$$

Следовательно, КПД предлагаемого способа – это КПД насоса, который качает воду из колодца.

#### 4. Химическое равновесие в системах, содержащих растворы электролитов

217. (3/3-94).\* В воде растворено некоторое количество нелетучего слабого электролита, не диссоциирующего при низкой температуре, но полностью диссоциирующего на два иона при температурах, близких к температуре кипения воды. Найти температуру кипения данного раствора, если известно, что этот же раствор замерзает при 271,5 К. Учесть, что для чистой воды  $\Delta H_{пл} = 6,029$  кДж/моль,  $T_{пл} = 273,15$  К,  $\Delta H_{исп} = 40,62$  кДж/моль,  $T_{кип} = 373,15$  К. Определить давление паров воды над раствором при 299 К, если над чистой водой при 298 К оно равно 0,03168 бар.

Решение. Так как раствор замерзает при 271,5 К, то есть на 1,65 К ниже нормальной точки плавления льда, то можно оценить содержание примеси в растворе, предполагая, что во льду она не растворяется, по уравнению Шредера:

$$\ln(1-x) = \frac{\Delta_{пл} H}{R} \left( \frac{1}{T_{пл}^0} - \frac{1}{T_{пл}} \right), \text{ мольная доля примеси } x = 1,61 \text{ \%}.$$

При температуре кипения  $x_2 = 2x = 3,22 \text{ \%}$  и, предполагая раствор предельно разбавленным и  $\gamma_{H_2O} = 1$ , можно оценить температуру кипения из уравнения

$$\ln(1-x_2) = \frac{\Delta_{исп} H}{R} \left( \frac{1}{T_{кип}} - \frac{1}{T_{кип}^0} \right).$$

Отсюда вычисляем  $T_{кип} = 374,1 \text{ К}$ .

Давление паров над раствором находим из закона Рауля для растворителя в предельно разбавленных растворах

$P_{н.н.} = (1-x)P_{н.н.}^0$ , где  $P_{н.н.}^0$  определяется из уравнения Клапейрона –

Клаузиуса для равновесия «жидкость – идеальный газ»

$$\frac{d \ln P_{н.н.}^0}{dT} = \frac{\Delta_{исп} H}{RT^2} \text{ или } \frac{P_{н.н.}^0(T_2)}{P_{н.н.}^0(T_1)} = \exp \left( \frac{\Delta_{исп} H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \right).$$

Подставляя данные условия задачи, находим

$$P_{н.н.}^0(299 \text{ К}) = 1,056 \cdot P_{н.н.}^0(298 \text{ К}) = 0,03347 \text{ бар}.$$

А давление насыщенных паров над раствором  $P_{н.н.} = 0,03293 \text{ бар}$ .

235. (2/3-99).\* Цинковый электрод гальванического элемента Якоби находился исходно в  $10^{-3}$  М растворе ионов  $Zn^{2+}$ . Найти, как

изменится ЭДС этой ячейки при 25 °С, если к раствору  $Zn^{2+}$  добавили такой же объем  $10^{-3}$  М раствора ионов  $Pb^{2+}$ . Можно полагать, что внутри рассматриваемой части гальванического элемента термодинамическое равновесие устанавливается очень быстро. Известно, что при 298 К  $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126$  В отн. Н.В.Э.,

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В отн. Н.В.Э.}$$

Решение. После добавления  $Pb^{2+}$  протекает реакция  $Pb^{2+} + Zn^0 \leftrightarrow Pb^0 + Zn^{2+}$ . Константа равновесия этой реакции составляет

$$\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}} = \exp\left(\frac{n\Delta E^0 F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2(-0,126 + 0,763)96485}{8,314 \cdot 298}\right) = 3,5 \cdot 10^{21}$$

и весь свинец из раствора восстановится до металлического состояния, а эквивалентное количество цинка растворится. Окончательная концентрация катионов цинка  $10^{-3}$  М – такая же, как и была. Следовательно, ЭДС не изменится.

244. (3/3-06).\* Произведение растворимости  $Cu(OH)_2$  в водном растворе при 25 °С составляет  $2 \cdot 10^{-20}$  М<sup>3</sup>. Оцените, как будет изменяться электродный потенциал электрода  $Cu^{2+}/Cu$  при повышении pH, если исходная активность  $Cu^{2+}$  в растворе при pH = 3 составляла 1,0 М. Стандартный электродный потенциал для полуреакции  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$  составляет + 0,399 В относительно Н.В.Э.

Решение: При активности  $Cu^{2+} = 1$  М, равновесие  $Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2(OH^-)$  достигается при  $a_{OH^-} = 1,41 \cdot 10^{-10}$  М.

Поэтому при pH ниже (14 – 9,85 = 4,15) электрод представляет собой электрод первого рода и

$$E (\text{pH} < 4,15) = + 0,399 \text{ В отн. Н.В.Э.}$$

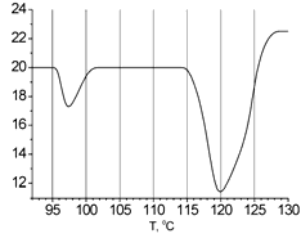
$$\text{При pH выше 4,15 активность катионов меди } a_{Cu^{2+}} = \frac{2 \cdot 10^{-20}}{a_{OH^-}^2}$$

$$\ln a_{Cu^{2+}} = \ln(2 \cdot 10^{-20}) - 2 \ln a_{OH^-} = 19,11 - 4,6 \text{ pH}$$

В этом интервале pH электрод представляет собой электрод II рода и  $E (\text{pH} > 4,15) = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + RT/2F \cdot (19,1 - 4,6 \text{ pH}) = (0,644 - 0,059 \text{ pH})$  В отн. Н.В.Э.

## 5. Термодинамика дисперсных систем и поверхностных явлений

253. (3/3-08).\* Суспензия серы в воде была исследована методом термического анализа. Суспензию нагревали до температуры 200 °С в ячейках-автоклавах со скоростью нагрева около 1 К/мин, при этом растворения серы в воде не наблюдалось. Используя приведенную на рисунке кривую ДТА, оцените минимальный размер частиц серы. Коэффициент поверхностного натяжения для серы  $\sigma = 0,042$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\rho_S = 2,07$  г/см<sup>3</sup>.



Фазовый переход	$\Delta_{\text{фп}}H^0$ , кДж/моль	$T_{\text{фп}}$ , °С
S (ромб) → S (монокл)	0,36	95,6
S (монокл) → S (ж)	1,26	119,3
H <sub>2</sub> O (ж) → H <sub>2</sub> O (п)	40,4	100

Решение. Первый пик – переход дисперсной ромбической в дисперсную моноклинную, второй пик – плавление серы. Температуру фазового перехода необходимо определять по началу пика. Начало второго пика ~ 115 °С т.е. разница между плавлением дисперсной и массивной серы около 4,3 К.

Используем соотношение для плавления дисперсной фазы:

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -\frac{2\sigma\bar{V}_{m\phi}}{r\Delta_{\text{пл}}H}, \text{ получаем: } r = 10^{-7} \text{ м.}$$

263. (7/П-05). Природа активного компонента Cu-Zn катализатора синтеза метанола вызывает много дискуссий. Одной из гипотез является образование Cu-Zn бронзы при обработке в восстановительной среде. Оценить равновесный состав поверхности Cu-Zn сплава с мольным содержанием Zn  $3 \cdot 10^{-4}$  % при температуре 500 К, если известно, что значения избыточной поверхностной энергии для металлических меди и цинка равны соответственно:  $\sigma_{\text{Cu}} = 1,3$  Дж/м<sup>2</sup>, а  $\sigma_{\text{Zn}} = 0,67$  Дж/м<sup>2</sup>. Сплав меди и цинка полагать идеальным.

Концентрация атомов металлов на поверхности сплава равна  $1,5 \cdot 10^{19}$  ат. м<sup>-2</sup>.

Решение. Процесс миграции 1 моля Zn из объема на поверхность бесконечно большого количества частиц Cu-Zn сплава сопровождается изменением потенциала Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -G_{Zn}^{M \text{объем}} + G_{Zn}^{M \text{поверх}} + \bar{A}(\sigma_{Zn} - \sigma_{Cu}) = \\ &= RT(-\ln x_{Zn}^{\text{объем}} + \ln x_{Zn}^{\text{поверх}}) - 0,63 \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Условие равновесия:  $\Delta G = 0$ . Решая уравнение, получаем:

$$x_{Zn}^{\text{поверх}} = 429 \cdot x_{Zn}^{\text{объем}} = 0,13 \%$$

268. (4/3-07).\* 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?  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,403$  В,  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447$  В отн. Н.В.Э.,  $\rho_{\text{Cd}} = 8,65$  г/см<sup>3</sup>,  $M_{\text{Cd}} = 112,41$  г/моль,  $\sigma_{\text{Cd}} \approx 0,8$  Дж/м<sup>2</sup>.

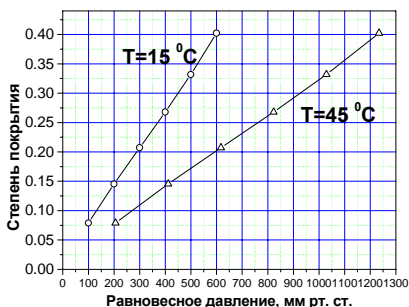
*Примечание.* Коррозия происходит из-за протекания двух полуреакций – анодной  $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$  и катодной  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_0 = 1,23$  В отн. НВЭ).

Решение. Для обеспечения антикоррозионной защиты должно выполняться условие, чтобы электродный потенциал полуреакции восстановления защищаемого металла  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  был больше потенциала защиты  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ :

$$\Delta E^0 = E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Cd}(\text{диск})}^0 = 0 = E_{\text{Fe}}^0 - E_{\text{Cd}}^0 + \frac{2\sigma_{\text{Cd}}}{2Fr},$$

$$r = \frac{\sigma_{\text{Cd}}}{F\rho_{\text{Cd}}(E_{\text{Cd}}^0 - E_{\text{Fe}}^0)} = 2,7 \text{ нм}$$

270. (5/3-06).\* На графике показаны начальные участки изотерм адсорбции 1,3-бутадиена на угле при двух разных температурах. Найти энтальпию адсорбции 1,3-бутадиена на угле, если известно, что она не зависит от степени покрытия поверхности адсорбатом.



Решение:

При одинаковом заполнении поверхности  $\left( \frac{d \ln P}{dT} \right)_{\theta} = \frac{\Delta_{ads} H}{RT^2}$ .

Например, при  $\theta = 0,21$

$$\ln \frac{617}{300} = -\frac{\Delta_{ads} H}{R} \left( \frac{1}{288} - \frac{1}{318} \right),$$

значит,  $\Delta_{ads} H = -18,3$  кДж/моль.

## 6. Использование статистических методов для описания химического равновесия в идеальных системах

293. (1/3-97).\* Используя методы статистической термодинамики, найти температурную зависимость константы равновесия  $K_p$  для газофазной диссоциации двухатомной молекулы. Привести график ожидаемого изменения  $K_p$  в широкой области температур.

Решение.



$$\begin{aligned} K_p &= \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \left(\frac{kT}{P^0 V}\right)^{\Delta \nu} \prod_i (z_i)^{\nu_i} = \\ &= \frac{kT}{P^0 V} \cdot \frac{z_{wA}^2}{z_{wA_2}} \cdot \frac{z_{rot}^{-1} z_{vib}^{-1}}{2s_{A_2} + 1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \\ \frac{z_{wA}^2}{z_{wA_2}} &= \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^3 V^2}{\left(\frac{4\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V} = \left(\frac{\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V. \end{aligned}$$

Для вращательной статсуммы при  $T < \theta_{rot}$

$$z_{rot} = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I kT}\right) = \frac{1}{2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{h^2 J(J+1)}{4\pi^2 m r^2 kT}\right).$$

$$\text{При } T \gg \theta_{rot}, \quad z_{rot} = \frac{2\pi^2 m r^2 kT}{h^2}.$$

Для колебательной статсуммы

$$\text{при } T < \theta_{vib} = \frac{h\nu}{k} \quad z_{vib} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\nu \frac{h\nu}{kT}\right) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

$$\text{При } T \gg \theta_{vib} \quad z_{vib} = \frac{T}{\theta_{vib}} = \frac{kT}{h\nu}.$$

Группируя всё выше, получаем:

при  $T < \theta_{rot}$

$$K_p = \frac{2(\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{(2s_A + 1)^2}{(2s_{A_2} + 1)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{(kT)^{5/2}}{P^0} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)\right)}{\sum_{J=0}^{\infty} \left\{ (2J+1) \exp\left(-\frac{\theta_{rot} J(J+1)}{T}\right) \right\}} \approx \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot (kT)^{5/2}$$



или  $\ln K_p \approx -\frac{\Delta E}{RT} + 2,5 \ln T + const$

При  $\theta_{rot} \ll T < \theta_{vib}$

$$K_p = \sqrt{\frac{m}{\pi}} \frac{1}{r^2 h} \frac{(2s_{A_1} + 1)^2}{(2s_{A_2} + 1)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{(kT)^{3/2}}{P^0} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)\right) \approx const \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) (kT)^{3/2}$$

или  $\ln K_p \approx -\frac{\Delta E}{RT} + 1,5 \ln T + const$

При  $T \gg \theta_{vib}$

$$K_p = \sqrt{\frac{m}{\pi}} \frac{v_{vib}}{r^2} \frac{(2s_A + 1)^2}{(2s_{A_2} + 1)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{(kT)^{1/2}}{P^0} = const \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) (kT)^{1/2}$$

или  $\ln K_p \approx -\frac{\Delta E}{RT} + 0,5 \ln T + const$

(сравните с задачей 67. (3/1-99), решенной выше:

для диссоциации  $\text{Br}_2$   $\ln K_p = -23009/T + 0,663 \ln T + 8,12$ )

311. (5/Э-04). \* Природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет 1,12 % всего углерода, а дейтерия  $^2\text{H}$  –  $1,6 \cdot 10^{-4}$  всего водорода. Определить минимальную работу, необходимую для выделения 1 моля «сверхтяжелого» метана  $^{13}\text{CD}_4$  в изобарном процессе при 300 К. Предполагается, что чистый метан доступен в неограниченных количествах.

Решение. Необходимо найти равновесную долю сверхтяжелого метана. В равновесии доля  $^m\text{C}(\text{D}_n)\text{H}_{4-n}$  пропорциональна коэффициентам в произведении биномов Ньютона

$$(0,9888 \cdot ^{12}\text{C} + 0,0112 \cdot ^{13}\text{C}) \cdot (0,9998 \cdot \text{H} + 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot \text{D})^4$$

при соответствующих степенях изотопов, т. е. для  $^{13}\text{CD}_4$ :

$$x(^{13}\text{CD}_4) = 0,0112 \cdot 1,6^4 \cdot 10^{-16} = 0,0112 \cdot 6,55 \cdot 10^{-16} = 7,34 \cdot 10^{-18}.$$

Минимальная работа по выделению 1 моля  $^{13}\text{CD}_4$  составит

$$\delta W_{\min} = -RT \ln(x(^{13}\text{CD}_4)) = 8,314 \cdot 300 \cdot 39,45 = 98,4 \text{ кДж моль}^{-1}$$

## **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.

### **Дополнительная литература**

- Бажин Н. Б.* Краткий курс химической термодинамики. Новосибирск: НГУ, 1991. Ч. 1-2.
- Бокиштейн Б. С., Менделев М. И.* Краткий курс физической химии. М.: ЧеРо, 1999. 230 с.
- Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978.
- Еремин Е. Н.* Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
- Карапетьяну 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.
- Шляпниох В. Я., Замараев К. И., Пурмаль А. П.* Химическая термодинамика. М.: МФТИ, 1975.

Булгаков Николай Николаевич, Вовк Евгений Иванович,  
Иванченко Валия Абдрашитовна, Калинин Пётр Николаевич,  
Кузьмин Андрей Олегович, Лысова Анна Александровна,  
Пармон Валентин Николаевич, Пархомчук Екатерина Васильевна,  
Потапенко Дмитрий Иванович, Рогов Владимир Алексеевич,  
Савинов Евгений Николаевич, Садыков Владислав Александрович,  
Тормышев Виктор Михайлович, Хасин Александр Александрович,  
Чупахин Алексей Павлович, Шубин Александр Аркадьевич

## **ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

Учебно-методическое пособие

Оригинал-макет Н.В. Ложкиной

Подписано в печать \*\*.\*\*.2009  
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.  
Уч.-изд. л. 6,3. Тираж 150 экз.  
Заказ № .

Лицензия ЛР № 021285 от 6 мая 1998 г.  
Редакционно-издательский центр НГУ  
630090, Новосибирск-90, ул Пирогова, 2